

Resumen

La generación y acumulación de residuos radiactivos procedentes del combustible nuclear gastado que utilizan las centrales nucleares constituye un problema para el medio ambiente debido a su compleja manipulación y gestión. El mayor problema que presenta los residuos radioactivos es su imposibilidad de eliminación, en consecuencia la solución internacionalmente aceptada para su gestión es almacenar los residuos en formaciones geológicas profundas.

La producción de energía eléctrica en las centrales nucleares se ha incrementado con los años y con esto la generación residuos de baja y alta actividad. El problema principal del almacenamiento de los residuos de alta actividad es la acumulación de sus isótopos radioactivos, los cuales son inestables y tienden a acumularse en los sistemas biológicos.

El combustible nuclear gastado contiene diversos isótopos radiactivos con periodos de desintegración elevado. Entre los diferentes radioisótopos encontramos el ^{135}Cs y el ^{137}Cs que contribuyen en gran parte a la radiactividad del combustible nuclear gastado.

Por otra parte, durante el almacenamiento del combustible nuclear gastado el óxido de uranio se oxida a U(VI), aumentando así la solubilidad del uranio en agua. Al alcanzar concentraciones de saturación, el uranio precipita formando fases sólidas secundarias. La fase precipitada depende de la composición del agua. Entre las diferentes fases observadas encontramos la uranofana, la cual precipita cuando el combustible nuclear gastado está en contacto con aguas subterráneas que contienen tanto calcio como silicio disuelto.

Este proyecto se divide en dos fases: en la primera fase, se estudió el comportamiento de un sensor selectivo de cesio (I) mediante calibraciones para determinar sus características de respuesta y en una segunda parte se determina con este sensor la capacidad de adsorción del cesio (I) en uranofana usando dos medios diferentes.

Sumario

RESUMEN	1
SUMARIO	3
1. GLOSARIO	7
2. PREFACIO	9
2.2. Origen del proyecto	9
2.3. Motivación.....	9
2.4. Requerimientos previos.....	9
3. INTRODUCCIÓN	11
3.1. Objetivos del proyecto	11
3.2. Objetivos específicos.....	11
3.3. Alcance del proyecto	11
4. RESIDUOS RADIOACTIVOS	13
4.1. Generación de los residuos radioactivos	14
4.2. Gestión de residuos radiactivos	14
4.3. Instalaciones para el almacenamiento de los residuos	14
4.4. Opciones de gestión del combustible y sus instalaciones	15
5. ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO PROFUNDO DE LOS RESIDUOS RADIOACTIVOS DE ALTA ACTIVIDAD	19
5.1. Sistema de multibarrera	19
6. COMBUSTIBLE NUCLEAR	22
6.1. Ciclo del combustible nuclear.....	22
7. COMBUSTIBLE NUCLEAR GASTADO	23
8. RADIOACTIVIDAD DEL COMBUSTIBLE GASTADO	26
9. QUÍMICA DEL URANIO	27
9.1. Fases secundarias de uranio (VI)	28
10. QUÍMICA DEL CESIO	30
11. SENSORES ELECTROQUÍMICOS	31
11.1. Electroodos selectivos de iones de portador móvil neutro	32
11.1.1. Variables que considerar en una medida con ESI.....	33

12. SORCIÓN DE IONES METÁLICOS	36
12.1. Modelos de sorción	36
12.1.1. Isoterma de Freundlich	36
12.1.2. Isoterma de Langmuir	37
13. ESPECTROSCOPIA RAMAN	38
13.1.1. Efecto Raman.....	38
14. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	41
14.1. Preparación de las membranas poliméricas selectivas	41
14.1.1. Construcción del cuerpo del electrodo	41
14.1.2. Preparación del cóctel de cesio	42
14.1.3. Preparación de la membrana selectiva de cesio (I)	42
14.2. Calibración de los sensores de cesio en batch	43
14.2.1. Sistema de monitorización	44
14.3. Experimentos de cinética de adsorción	45
14.3.1. Adsorción en Batch	45
14.3.2. Adsorción in-situ	46
14.3.3. Síntesis de la uranofana	47
15. RESULTADOS	49
15.1. Calibración de sensores de cesio en batch	49
15.1.1. Sensores de Cs en medio TRIS 0,1M.....	49
15.1.2. Medio TRIS 10^{-3} M y NaClO_4 10^{-3} M.....	54
15.1.3. Calibraciones para experimentos con uranofana en medio TRIS 10^{-3} M y NaClO_4 10^{-3} M	56
15.1.4. Tiempo de respuesta de los sensores	58
15.1.5. Tiempo de vida de los sensores	58
15.2. Experimentos de adsorción con uranofana	59
15.2.1. Adsorción en Batch	59
15.2.2. Adsorción in-situ	63
15.3. Resultados Raman.....	65
16. ESTUDIO ECONÓMICO	67
16.1. Reactivos de laboratorio	67
16.2. Material de laboratorio	67
16.3. Equipos y material informático	69
16.4. Residuos	70

16.5. Servicios	70
16.5.1. Agua.....	70
16.5.2. Energía	71
16.6. Personal.....	71
16.7. Resumen coste total.....	72
17. ESTUDIO DE IMPACTO AMBIENTAL	73
18. PROPUESTA DE CONTINUIDAD	74
19. CONCLUSIONES	75
20. AGRADECIMIENTOS	76
21. BIBLIOGRAFÍA	77
Referencias bibliográficas.....	77

1. Glosario

μg	Microgramo
a	Pendiente
AGP	Almacenamiento geológico profundo
AO	Ácido oleico
b	Ordenada en el origen
C	Concentración
C_0	Concentración inicial
CN	Combustible nuclear
CNG	Combustible nuclear gastado
Cr	Cromo
Cs	Cesio
DBP	Dibutil ftalato
DOS	Diocil sebacato
E	Potencial
E_0	Potencial estándar de referencia
γ	Coeficiente de actividad
F	Constante de Faraday
g	Gramos
KTpCIPB	Tetrakis(4-clorofenil) borato de potasio
L	Litro
Ln	Logaritmo neperiano
Log	Logaritmo decimal
m	Masa
M	Molar
m^3	Metro cúbico
mg	Miligramo
mL	Mililitros
mV	Milivoltios
OA	Ácido oleico
PVC	Policloruro de vinilo
R	Constante de los gases ideales
RAA	Residuos de alta actividad
RBMA	Residuos de baja y media actividad
RN	Radionúclidos
RR	Residuos radiactivos
SDR	Sistema Documental de Residuos
T	Temperatura
t	Tiempo
THF	Tetrahidrofurano

2. Prefacio

2.2. Origen del proyecto

El presente proyecto final de carrera es una contribución al proyecto de investigación "Síntesis Verde de Nanopartículas Metálicas a partir de Aguas Ácidas de Mina y Extractos de Residuos Agroalimentarios", financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, Madrid, y fondos FEDER, EU, 2016-2018 (proyecto CTM2015-68859-C2-2-R; MINECO/FEDER). El proyecto se desarrolla por el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela de Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona (ETSEIB) y en la universidad de Girona (UdG).

2.3. Motivación

La iniciativa para hacer un proyecto de medio ambiente nace de la preocupación que genera la producción y gestión de los residuos en general, y especialmente de los residuos radioactivos que se generan en las centrales nucleares, ya que en muchos casos son residuos que tienen periodos de desintegración bastante largos y, por lo tanto, representan un mayor peligro no solo para el medio ambiente sino para la salud.

Uno de los isótopos que han suscitado un mayor problema es el ^{137}Cs , ya que es un elemento que por sus características es muy soluble en agua y tiene un periodo muy largo. Cosa que ha hecho que cada vez se investiguen alternativas para retener este elemento específico.

Finalmente, la motivación de este proyecto estudiar y aportar conocimientos sobre el comportamiento de los electrodos selectivos de iones y como pueden llegar a adsorberse en las fases secundarias de uranio (VI).

2.4. Requerimientos previos

Al empezar a trabajar en un proyecto de esta envergadura, se requiere de instalaciones acondicionadas con los equipos, materiales y productos químicos necesarios durante toda la parte experimental. Previamente se debe llevar a cabo una investigación teórica para trabajar de forma segura durante el tiempo que dura la parte experimental del proyecto.

Para garantizar que todo este trabajo se realice de forma segura se seguirán en todo momento las normas de trabajo de laboratorio. Por otra parte, se deben tener presentes las fichas de seguridad de los productos químicos utilizados, ya que, este documento proporciona toda la información necesaria para trabajar de forma segura con los productos químicos. El proveedor

de los productos químicos será el responsable de facilitar las fichas de seguridad, también se podrán consultar en el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT).

Por último, y teniendo en cuenta que este proyecto está motivado por el respecto y conservación del medioambiente, se debe garantizar que todos los residuos generados serán tratados por un gestor autorizado dado de alta en el Sistema Documental de Residuos (SDR) de la agencia de residuos de la Generalitat de Catalunya.

3. Introducción

3.1. Objetivos del proyecto

El objetivo principal de este proyecto es aportar conocimientos mediante la experiencia a los proyectos que se realizan en paralelo por los diferentes alumnos de la ETSEIB como base de ayuda a nuevas líneas de investigación para reducir el impacto que ha tenido el ser humano sobre el medio ambiente.

3.2. Objetivos específicos

En primer lugar, este proyecto busca construir y estudiar el comportamiento de un sensor selectivo de Cs^+ , por medio de calibraciones en diferentes concentraciones de nitrato de cesio, para determinar su capacidad de medición de este metal presente en aguas.

La segunda parte del proyecto se basa en el estudio mediante sensores convencionales de los fenómenos de adsorción de sensor de cesio en la uranofana $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, fase secundaria de los residuos de uranio, en medio iónico de NaClO_4 y TRIS tanto en batch como in situ.

Por último, se busca recuperar los residuos de uranofana utilizados a lo largo de la parte experimental del proyecto mediante su caracterización por difracción de rayos x y espectroscopia de Raman.

3.3. Alcance del proyecto

Se busca estudiar el comportamiento de los sensores desarrollados para la determinación de la capacidad de adsorción de cesio en fases secundarias del uranio (VI).

4. Residuos radioactivos

Para entender que es un residuo radiactivo es necesario definir la radioactividad. Esta es la propiedad que tienen algunos elementos (radionucleidos) de desintegrarse espontáneamente. Este proceso modifica su estructura nuclear mediante la emisión de radiaciones en forma de partículas alfa α , beta β y radiaciones electromagnéticas gamma γ . [2]

La emisión de esas radiaciones hace que el átomo vaya modificando su estructura y dar lugar a otros radionucleidos (RN). Cada uno de los radionucleidos tiene un periodo de semidesintegración característico (tiempo necesario para que se reduzca a la mitad el número de átomos del radionucleido) y que puede oscilar entre segundos y millones de años.

Los residuos radiactivos (RR), son productos de desecho que contienen isótopos radioactivos o RN en concentraciones por encima del valor legalmente establecido por el Ministerio de Industria.

El principal problema que presentan los RR es el tiempo que tardan en disminuir su radioactividad hasta alcanzar los niveles de la biosfera y como las radiaciones ionizantes que los RR emiten, puede llegar a afectar a los seres vivos y al medio ambiente.

La gestión de los RR en España la lleva a cabo ENRESA y el CSN, que es quien se encarga del control de la seguridad de la gestión el combustible nuclear gastado (CNG) y de los RR.

Clasificación de los residuos radioactivos

En España, desde el punto de vista de su gestión los residuos radioactivos se clasifican en dos grupos principales:

- Residuos de baja y media actividad (RBMA), cuya actividad se debe principalmente a la presencia de RN con emisores α en concentraciones muy bajas y de periodo de semidesintegración corto.

Sus características principales son: actividad específica por elemento radiactivo baja, no generan calor y RN emisores beta-gamma con vida corta.

- Residuos de alta actividad (RAA); son los que contienen emisores alfa en concentraciones apreciables y con período de semidesintegración largo, como el ^{242}Pu ($2,37 \times 10^5$ años) o el ^{237}Np (2,1 millones de años). Estos residuos pueden generar calor

durante cientos o miles de años. [3] Los RAA están constituidos principalmente por las barras de combustible gastado en la operación de las centrales nucleares.

4.1. Generación de los residuos radioactivos

Su composición química varía con el tiempo, a medida que los procesos de desintegración radioactiva avanzan, por lo tanto, sus características determinan su forma de gestión.

4.2. Gestión de residuos radiactivos

En las centrales nucleares, la gestión de estos residuos se realiza conforme al Plan de Gestión de los Residuos Radiactivos y del Combustible Gastado, documento oficial de la instalación cuyo contenido está establecido en una Guía de Seguridad del CSN sobre el contenido y criterios para la elaboración de los planes de gestión de RR de las instalaciones nucleares.[6]

Se entiende que la gestión de RN es el conjunto de actividades que conducen a su reutilización, desaparición o neutralización y evacuación a lugares adecuados, garantizando la seguridad a largo plazo.

4.3. Instalaciones para el almacenamiento de los residuos

El almacenamiento de los RAA está basado en la interposición de sistemas de aislamiento, este sistema consiste en la inmovilización y aislamiento mediante barreras artificiales (matrices de inmovilización, paredes de hormigón, arcillas especiales, etc.) y naturales (formaciones geológicas diversas) entre los residuos y los seres vivos, que impidan la llegada de los RN al medio ambiente hasta que su radioactividad decaiga a niveles inofensivos.[2]

En España se generan RR en diferentes instalaciones nucleares y radiactivas, estas instalaciones están distribuidas por todo el estado. En *Figura 4.1* se representan la localización de las 11 instalaciones nucleares que incluyen las centrales nucleares (en operación, en parada o en desmantelamiento), la fábrica de elementos combustibles de Juzbado (Salamanca), el almacenamiento de RMBA de El Cabril (Córdoba), la antigua fábrica de Uranio de Andújar y los emplazamientos mineros en restauración. El número de instalaciones radiactivas es superior a 1300.[2]

INSTALACIONES NUCLEARES EN ESPAÑA



Figura 4.1. Instalaciones generadoras de RR en España [2]

Para almacenar los RMBA generados en España, ENRESA dispone del Centro de Almacenamiento de El Cabril, en funcionamiento desde 1992, con capacidad de llenado hasta 2020.

4.4. Opciones de gestión del combustible y sus instalaciones

La gestión del combustible irradiado procedente de las centrales nucleares puede realizarse de diferentes formas, recibiendo cada una de ellas el nombre de “ciclo”. Su grado de desarrollo y aplicabilidad es variable y acorde con la complejidad tecnológica y las necesidades de instalaciones.

- Ciclo abierto

El ciclo abierto parte de considerar el combustible irradiado como un residuo radiactivo al que no se le tiene previsto un uso posterior. Este tipo de CNG se almacena en piscinas dentro de las propias centrales nucleares en espera de una decisión final para su gestión definitiva. Este es el modelo de gestión de RAA aplicado en España actualmente, junto con países como Suecia o Finlandia.

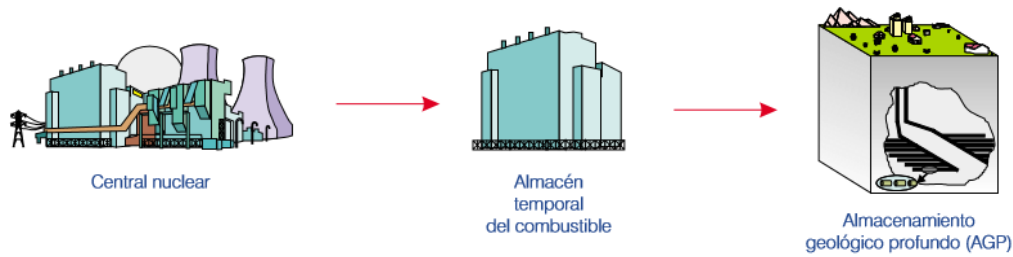


Figura 4.2. Ciclo abierto del combustible irradiado. [4]

- Ciclo cerrado

En esta vía de gestión el CG sufre un reproceso en cual el uranio no fisionado, así como otros productos potencialmente fisionables (principalmente el Pu), son extraídos para su reutilización como combustible. Los residuos líquidos restantes son sometidos a vitrificación, proceso en el que son inmovilizados mediante su incorporación a una matriz sólida poco soluble, normalmente un vidrio de borosilicato, con el objetivo de retardar aún más la posible liberación de los elementos radioactivos. Este tratamiento logra reducir sensiblemente la radiotoxicidad de los RAA previamente a su almacenamiento. Países como gran Bretaña o Francia aplican actualmente este tipo de gestión. [4]

- Ciclo cerrado avanzado

En este proceso, de forma complementaria al reprocesado y vitrificación propios del ciclo cerrado, se incluye una fase de separación y transmutación de RN, que consiste en la separación de los actínidos y productos de fisión con periodos de semidesintegración largos para su transmutación, mediante bombardeo neutrónico, en nucleídos estables o en RN con periodos semidesintegración menores.

En la actualidad se plantea básicamente dos tipos de instalaciones para el almacenamiento controlado de los RAA a nivel internacional, el Almacenamiento Geológico Profundo y el Almacenamiento Temporal Centralizado. [4]

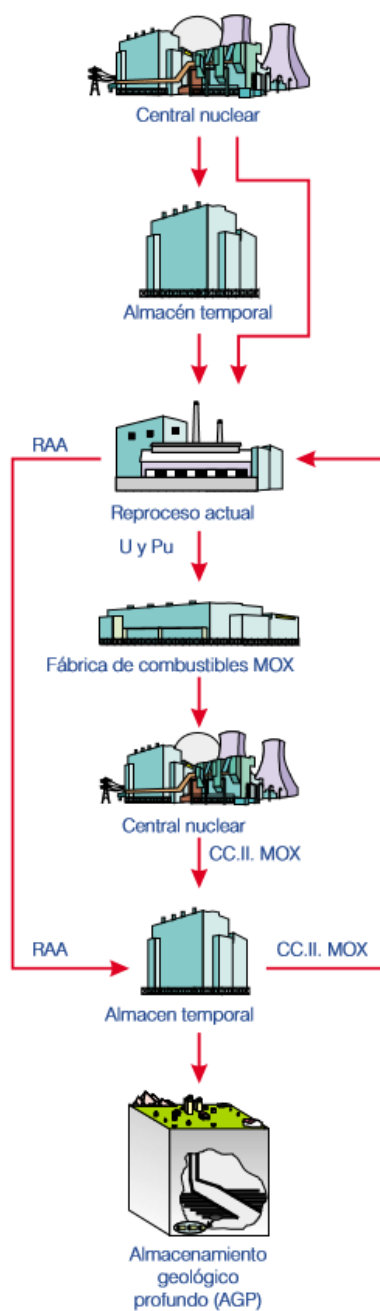


Figura 4.3. Ciclo cerrado avanzado del combustible irradiado. [4]

5. Almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad

El almacenamiento geológico profundo (AGP), es el almacenamiento de los RAA a gran profundidad en el interior de formaciones geológicas estables. Hoy en día es la solución internacionalmente aceptada como más segura y viable para la disposición final de dichos residuos. El AGP consiste en la construcción de un almacén subterráneo (entre 400 y 1.000 m) para aislar los residuos de la biosfera mediante una serie de barreras naturales y artificiales que constituyen el sistema multibarrera. *Figura 5.1*



Figura 5.1. Almacenamiento Geológico Profundo de RAA [4]

5.1. Sistema de multibarrera

El AGP se basa en la capacidad de aislamiento y confinamiento de las formaciones geológicas, siempre que éstas reúnan unas determinadas características de estabilidad, potencia (espesor), ausencia de vías preferentes de migración y capacidad de retención. Esta capacidad de confinamiento y aislamiento se complementa con la colocación de un sistema de barreras de ingeniería en torno a los RAA.

El sistema multibarrera (*Figura 5.2*) consiste en interponer una serie de barreras artificiales y naturales, entre el residuo y la biosfera, que aseguren que el tiempo de tránsito hasta la biosfera de cualquier RN almacenado que pudiera liberarse, sea tan largo que su actividad habrá decaído lo suficiente.

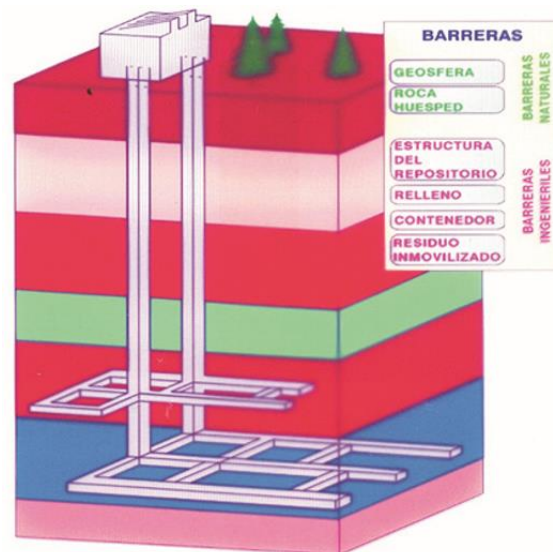


Figura 5.2. Sistema de multibarrera [4]

Cada barrera interpone unas condiciones de aislamiento y retardo específicas, cuyo resultado final será la ausencia de impacto no deseado tanto para el hombre como para el medio ambiente.

- Inicialmente, tenemos las barreras artificiales o de ingeniería que se diseñan, construyen y colocan según el diseño del repositorio por el que se haya optado y tienen en consideración las características y la conexión con el sistema de barreras naturales.

Los requisitos funcionales de las barreras de ingeniería son: aislamiento del repositorio del agua subterránea, protección mecánica, retardo de la salida de RN y disipación del calor. Su diseño deberá tener en cuenta tanto las características de formación geológica del repositorio como las condiciones de presión, temperatura y radiación a que estarán sometidas en las distintas fases del funcionamiento a largo plazo de la instalación.

La formación química del residuo constituye la primera barrera. Es de tipo fisicoquímico y es fundamentada en la resistencia a la corrosión e insolubilidad en las condiciones reductoras existentes en el repositorio.[9]

- Después tendríamos las barreras naturales; no han sido construidas por el hombre, pero sí seleccionadas y caracterizadas de forma que, reúnan los requisitos funcionales necesarios para que junto con las barreras de ingeniería, confieran al sistema la

seguridad adecuada. Estas barreras son las responsables de la seguridad del sistema a largo plazo, debiendo considerarse la degradación de las barreras de ingeniería (forma química del residuo, capsula, relleno y sellado) y el acontecimiento de eventos no deseados pero sí predecibles. Los componentes de las barreras naturales son la geosfera (formación geológica con su temperatura, mineralogía, estructura, aguas y gases) y la biosfera (suelos, aguas, seres vivos que recibirían el impacto). [33]

El problema principal que presenta el almacenar RR es que el agua de lluvia o el agua subterránea, ya que, si entran eventualmente en contacto con los residuos y disolviera alguno de los RN presentes, se transportarían al entorno humano. Para disipar este peligro, la estrategia se basa en crear una serie de barreras que preserven al combustible almacenado durante el mayor tiempo posible.

6. Combustible nuclear

En una central nuclear se utiliza un combustible nuclear en el que se producen reacciones nucleares de fisión con una elevada producción de energía, la cual se transforma posteriormente en energía eléctrica. El uranio y el torio son los elementos susceptibles de ser utilizados como combustible nuclear. El plutonio, también puede emplearse como combustible, aunque debido a su relativamente corto periodo de desintegración, no existe en la naturaleza y sólo se obtiene en los reactores de fisión de las centrales nucleares.

El uranio, de número atómico 92, es el combustible nuclear por excelencia, con un contenido isotópico en su estado natural de 0,71% en átomos de uranio-235 (^{235}U). Se encuentra en la naturaleza en una proporción de 800 veces más abundante que el oro, unas 40 veces más que la plata y tanto como el plomo o el cobalto.

El plutonio, de número atómico 94 también puede utilizarse como combustible nuclear, aunque no se encuentra en la Naturaleza, ya que los isótopos del plutonio (^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu) tienen vidas medias inferiores a la de la Tierra. Su producción tiene lugar en reactores nucleares mediante las reacciones de captura de neutrones con el uranio-238.

El torio es más abundante que el uranio, pero al ser el ^{232}Th el único isótopo disponible, su empleo en reactores nucleares es muy limitado.

6.1. Ciclo del combustible nuclear

El ciclo del combustible nuclear comprende todas las etapas por las que debe pasar cualquier combustible de este tipo para ser usado en reactores nucleares, incluyendo aquellas que permiten manejar el combustible gastado y los residuos generados, eliminando o reduciendo al máximo cualquier interacción con el medio ambiente. El ciclo del combustible de uranio tiene dos fases claramente diferenciadas:

La primera comienza con las actividades de minería del uranio, y finaliza con la introducción de los elementos de combustible en el reactor nuclear. Al combustible de esta fase se le denomina no gastado.

La segunda fase comienza con la extracción de los elementos combustibles del reactor después de una estancia más o menos larga, que depende del tipo de reactor, y finaliza con la gestión del combustible gastado.[7]

7. Combustible nuclear gastado

El combustible nuclear gastado (CNG), también llamado irradiado o quemado, una vez retirado del reactor, constituye una mezcla compleja de isótopos estables y radiactivos. Su radioactividad y por lo tanto su emisión de calor irán disminuyendo con el tiempo, mientras su complejidad química permanecerá prácticamente constante. El análisis de la composición química del combustible gastado es muy difícil y complejo debido a su alta concentración de actividad y a la gran variedad de elementos químicos presentes.

En términos generales, una tonelada de uranio inicial (enriquecido al 3,5% en U) y con un grado de quemado de 33000 MWD/tU, irradiado en un reactor de agua a presión, presentaría aproximadamente la siguiente composición a los tres años de su descarga del reactor: 956 Kg de uranio, 9,7 Kg de plutonio, 0,78 Kg de actínidos minoritarios (neptunio, americio y curio), 34,3 Kg de productos de fisión y 0,180 g de productos de activación. [3]

El proceso de quemado al que es sometido el combustible dentro del reactor puede durar de 3 a 5 ciclos (cada ciclo esta entre 12 y 25 meses), durante este período las propiedades físicas de las pastillas de UO_2 se ven alteradas a causa de la generación de RN y las condiciones de temperatura y presión a las que están sometidas. Durante el proceso de irradiado del combustible nuclear el uranio tiene una relación un 95% p/p UO_2 y un 5% p/p de productos de fisión, productos de activación y actínidos minoritarios.[4]

La matriz del combustible gastado está formada básicamente por dióxido de uranio, enriquecido en ^{235}U entre el 2.6 y el 3.3 %. Este óxido, se sintetiza para formar pastillas de 1 cm de diámetro por 1.4 cm de largo aproximadamente, que se introducen dentro de unas vainas de zircaloy. Estas vainas se unen mediante estructuras de acero inoxidable para constituir los elementos combustibles que se utilizan en los reactores nucleares comerciales para obtener energía eléctrica. [34] *Figura 7.1*

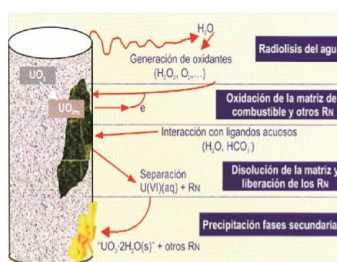


Figura 7.1. Disolución de la matriz del CNG

El combustible nuclear, debido a la irradiación a la que se ve sometido durante su vida útil, conocido como proceso de quemado, generará otros elementos por procesos de captura neutrónica y de fisión nuclear. Estos elementos generados en los reactores nucleares, que engloban la mayoría de los elementos de la tabla periódica, se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- Los actínidos minoritarios: se generan por sucesivas reacciones de captura neutrónica del ^{238}U del combustible. Uranio (U), Americio (Am), Radio (Ra), Neptunio (Np), Curio (Cm), Torio (Th) y Plutonio (Pu).
- Los productos de fisión: Son de naturaleza muy variable, son esencialmente emisores β y γ , con periodos de desintegración muy diferentes. Se forman directamente en la fisión de elementos pesados o por desintegración radiactiva de otros, producidos a su vez en la fisión. La mayoría de ellos son radiactivos, y se desintegran emitiendo radiación β debido a su exceso de neutrones. Berilio (Be), Niobio (Nb), Samario (Sm), Carbono (C), Tecnecio (Tc), Holmio (Ho), Selenio (Se), Paladio (Pd), Hafnio (Hf), Rubidio (Rb), Estaño (Sn), Bismuto (Bi), Estroncio (Sr), Yodo (I), Circonio (Zr) y Cesio (Cs).
- Los productos de activación: se generan por la activación neutrónica de los materiales estructurales de los elementos combustibles (vainas, cabezales, rejillas e impurezas presentes en las propias pastillas de UO_2 . Cloro (Cl), Níquel (Ni), Cobalto (Co), Calcio (Ca) y Molibdeno (Mo).

La mayoría de los actínidos y productos de fisión (98%) se encuentran incluidos dentro de la matriz de UO_2 sin embargo, hay otros RN que se encuentran parcialmente segregados y se distribuyen de la siguiente forma: *Figura 7.2*

- La vaina: Tiende a acumular ^{14}C
- Huelgo: ^{14}C , ^{129}I , ^{135}Cs , ^{137}Cs , ^{79}Se , ^{99}Tc y ^{90}Sr
- Matriz UO_2 : Actínidos y productos de fisión
- Límite del grano: ^{14}C , ^{129}I , ^{135}Cs , ^{137}Cs , ^{79}Se , ^{99}Tc y ^{90}Sr

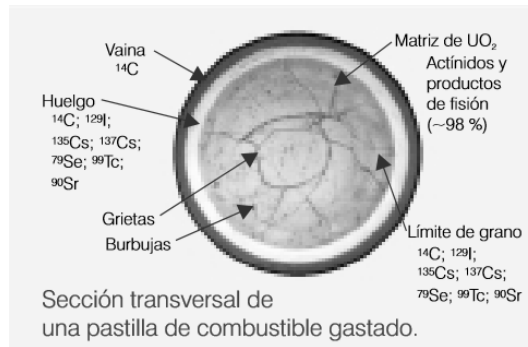


Figura 7.2. Distribución de RN en el combustible irradiado [4]

En lo referente a las formas químicas los RN se presentan en la siguiente forma:

- Gases y elementos volátiles: Kr, Xe, Br y I
- Precipitados metálicos: Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb y Te
- Fases oxidadas precipitadas: Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo y Te
- Óxidos disueltos en la matriz del combustible: Sr, Zr, Nb y T.R (Y, La, Ce, Pt, Nd, Pm, S y En)

8. Radioactividad del combustible gastado

En el momento de la descarga del reactor el contenido radiactivo es muy alto, de forma que, al transcurrir 500 años la emisión de radioactividad es 700 veces menor que la inicial. Durante los 200 primeros años, la radioactividad es debida principalmente a los productos de fisión que son emisores β y γ (Cs^{137} , Sr^{90}). A partir de ese tiempo será debida a los isótopos más estables transuránicos (actínidos) que son fundamentalmente emisores α (Am^{241} , Pu^{240} , Pu^{239}). Transcurridos 100.000 años, el contenido radiactivo residual será casi constante y debido a U, Np y Pu.

Si comparamos la radioactividad emitida por el combustible con la que tenían los materiales naturales, de los que fue extraído el uranio para la fabricación del combustible, esta se alcanza significativamente transcurridos un millón de años. *Figura 8.1*

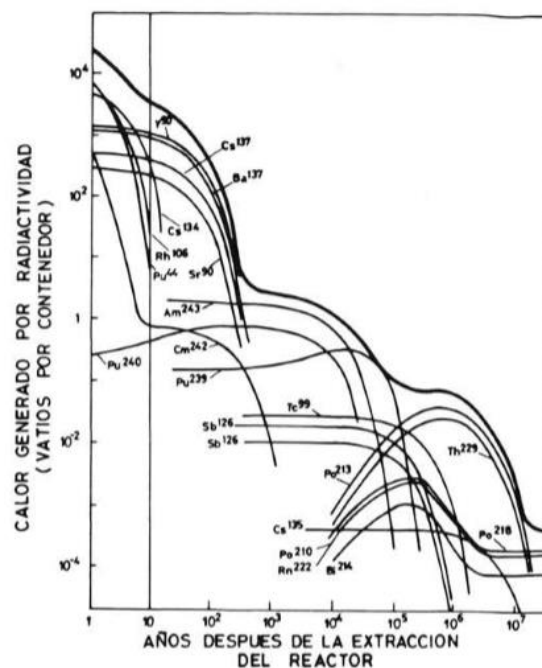


Figura 8.1. Calor generado por radiactividad de diferentes isótopos vs tiempo. [27]

9. Química del uranio

El uranio natural está formado por una mezcla de tres isótopos: sólo el 0,72 % en masa es ^{235}U , el 99,28% es ^{238}U y 0,005% restante es ^{234}U . Ambos isótopos son radioactivos, sin embargo, sólo el ^{235}U es fisible, pero se necesitan grandes cantidades de éste para poder utilizarlo como combustible.

El uranio es un elemento sensible a los cambios de potencial redox y se encuentra en cuatro estados de valencia: U^{+3} , U^{+4} , U^{+5} y U^{+6} . Existe un gran número de óxidos de uranio en función de los diferentes grados de oxidación en los que se pueden destacar el UO_2 (U_4O_9 , el U_3O_7 , el U_3O_8 y el UO_3). El uranio (IV) es estable en condiciones reductoras y tiene una solubilidad muy baja en aguas naturales. En solución acuosa y en condiciones oxidantes el U(VI), forma el ion uranilo (UO_2)⁺². La química del uranio en sistemas acuosos está controlada principalmente por el pH, el potencial redox y la presencia de ligandos. [17]

La estructura cristalina del UO_2 (U(IV)) es cúbica, del tipo fluorita, estructura que es capaz de mantener mientras va incorporando oxígenos durante el proceso de oxidación hasta llegar a la estequiometría U_3O_7 donde pasa a adoptar una estructura tetragonal. Finalmente, adopta una estructura ortorrómbica en el UO_3 , que corresponde a un U(VI).[34]

Respecto a la química del uranio en solución acuosa, en la *Figura 9.1* se muestran los diagramas de predominancia para el uranio, sin carbonatos. [35]

Si observamos la *Figura 9.1*, mientras que la fase más estable para el U(IV) es el óxido, para el U(VI) las fases que predominan están en disolución, bien como ion uranilo libre o formando hidroxocomplejos dependiendo del pH.

Así, en condiciones reductoras, que son las esperadas en aguas subterráneas profundas, el UO_2 es la fase termodinámicamente estable y su disolución se puede explicar en términos de solubilidad. [36]

En cambio, en condiciones oxidantes, la fase termodinámicamente estable es el U(VI), que dependiendo del pH y de la presencia de carbonatos estará en solución formando un tipo u otro de complejos y por tanto la alteración del UO_2 estará controlada por la cinética del proceso de disolución. [34]

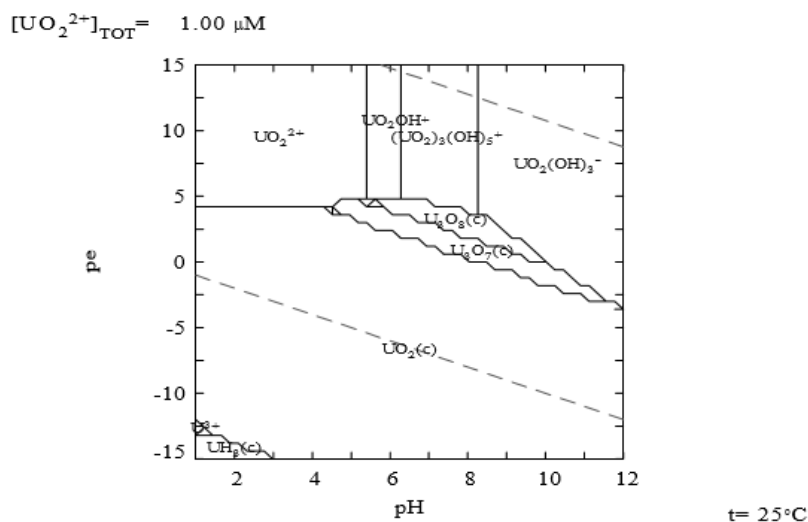


Figura 9.1. Diagramas de predominio del uranio. [36]

9.1. Fases secundarias de uranio (VI)

Las principales fases que se forman cuando se oxida el UO_2 son los hidróxidos de uranilo y los silicatos de uranilo. En general los silicatos de uranilo son fases menos solubles que los carbonatos o los óxidos en condiciones de pH neutro. [32]

Tipo de fase secundaria		Fórmula química
Hidróxidos de uranilo	Schoepita	$\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Schoepita deshidratada	$\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$
	Compregnacita	$\text{K}_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
	Becquerelita	$\text{CaU}_6\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Silicatos de uranilo que incluyen cationes alcalinos y alcalinotérreos	Uranofana	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	Boltwoodita	$\text{K}(\text{H}_3\text{O})\text{UO}_2(\text{SiO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Sklodowskita	$\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Silicatos de uranilo	Soddyita	$(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$

Tabla 9.1. Tipos de fases secundarias [10]

La concentración de uranio en el agua depende de condiciones tanto fisicoquímicas y geológicas, como de geográficas ambientales. Aunque sólo los estados tetra y hexavalente son los que se encuentran generalmente en el agua. El uranio hexavalente es el más soluble y forma el ion uranilo (UO_2^{+2}), el cual juega un papel importante en el transporte del uranio en el medio ambiente y éste ocurre siempre que el potencial electroquímico se encuentre bajo condiciones oxidantes. En cuanto el uranio tetravalente se encuentra bajo condiciones reductoras siendo menos soluble en agua. [19]

Dentro de las fases secundarias que se forman por la oxidación del UO_2 , el silicato de uranilo uranofana ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) es el más abundante, se presenta en la naturaleza en forma de agregados de pequeños cristales aciculares monoclinicos, de color amarillo limón.

En general los silicatos de uranilo son fases menos solubles que los carbonato o los óxidos en condiciones de pH neutro. En particular, la uranofana, resultó ser la fase de uranio predominante en el depósito de Nopal I (Méjico), representando más del 95% del total de los minerales de uranio formados. [10]

10. Química del Cesio

El cesio tiene varios isótopos radioactivos, y debido a sus vidas medias largas tanto los ^{135}Cs como los ^{137}Cs son los principales radiocontaminantes. El ion Cs^+ puede ser muy móvil en medios acuosos debido a su baja energía de hidratación en comparación con elementos de mayor estado de oxidación o de menor tamaño.

El cesio es un elemento natural que se encuentra en bajas concentraciones en forma de rocas y polvo. El cesio contiene una concentración promedio aproximada de 1 ppm (parte por millón), mientras que los sedimentos rocosos tienen 4 ppm aproximadamente.

El cesio es un elemento químico con número atómico 55, peso de 132,905 g/mol y densidad de 1.879 kg/m^3 , el más pesado de los metales alcalinos en el grupo IA de la tabla periódica, a excepción del francio. El cesio tiene un bajo punto de fusión de $28,5^\circ\text{C}$, es el más reactivo de los metales alcalinos, pero también es el menos electronegativo (escala de Pauling) 0,79 y tiene un estado de oxidación de +1. [37]

El cesio presenta un isótopo estable, el ^{133}Cs , y tres inestables: el ^{134}Cs , emisor beta y gamma con un periodo de semidesintegración de 2,06 años, el ^{135}Cs , emisor gamma de baja energía con un periodo de semidesintegración de $2,3 \times 10^6$ años, y el ^{137}Cs , emisor beta y gamma con un periodo de semidesintegración de 30,17 años, responsable junto al ^{90}Sr de la mayor parte de emisión de calor a corto plazo del combustible gastado. Estos radioisótopos están presentes en el CNG al ser también productos de la fisión nuclear. [38]

Las formas radioactivas del cesio son inestables y eventualmente se transforman en elementos más estables a través del proceso de decaimiento radioactivo. Los dos isótopos radioactivos más importantes del cesio son ^{134}Cs y ^{137}Cs .

Existen formas radiactivas de cesio producidas por la fisión del uranio en las barras de combustibles durante la operación normal de las plantas nucleares o a través de las explosiones nucleares de los últimos decenios en los que se investigaba el uso de armas nucleares. [18]

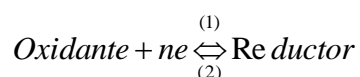
El decaimiento radiactivo disminuye la concentración de ^{134}Cs y de ^{137}Cs . Tanto el cesio estable como el radiactivo son el mismo elemento y se comportan de manera químicamente similar en el cuerpo. Sus compuestos de son muy solubles en el agua y en suelos húmedos.

11. Sensores electroquímicos

La selectividad de los sensores depende de la naturaleza química del sensor como del medio en el que se encuentra inmerso, los sensores serán sensibles a los equilibrios químicos de óxido-reducción (reacciones REDOX) en que participan electrones. Existe una amplia variedad de sensores electroquímicos y en tres grupos principales clasificados según el método electroquímico que se aplique. [20]

- Sensores potenciométricos

Se basan en la determinación de los potenciales eléctricos que se establecen entre los electrodos de medida y de referencia. Este potencial depende de la actividad iónica del electrolito, donde se halla el sensor. La medida de los potenciales del electrodo permite obtener de forma directa la concentración de una sustancia o seguir su evolución a lo largo de la reacción química. El potencial es función de la reacción de oxido-reducción (intercambio de electrones) que se produce en presencia de los electrodos.



Algunos ejemplos que podemos encontrar son los electrodos Redox, el electrodo de pH y ESI (electrodos selectivos de iones).

En este proyecto se estudiará el comportamiento de los electrodos ESI, el cual se explicará detalladamente en el apartado 11.1. Este tipo de electrodos se basan en la aparición de una diferencia de potencial entre dos fases con concentraciones diferentes. Cuando solo hay una especie iónica cuya concentración cambia de una a otra fase, la membrana solo deja pasar un ion específico, el ion tiende a difundirse de la zona con más concentración a la de menor concentración viene contrarrestada por la aparición de un potencial eléctrico debido a la carga eléctrica del ion. La diferencia de potencial viene dada por la ecuación de Nernst. [20]

$$E = E_0 + 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \log \alpha \quad (\text{Ec. 11.1})$$

Donde α es la actividad del ion.

$$\alpha = C_i f_i \quad (\text{Ec. 11.2})$$

En el que C es la concentración de ion y f es el coeficiente de actividad que describe el grado en que el comportamiento de la especie a analizar.

E es el potencial del sistema (V), E_o es el potencial estándar de referencia, R es la constante de los gases ideales (8,314 J/K·mol), T es la temperatura (°K), z es la carga del ion, F es la constante de Faraday (96.500 C/mol) y α es la actividad del ion.

Por lo tanto, si F y R son constantes la expresión queda de la siguiente manera:

$$E = cte + s \cdot \text{Log}C \quad (\text{Ec. 11.3})$$

Finalmente, a 25 °C esto supone un cambio de actividad para los cationes monovalentes de 59,15 mV por década (como es el caso del Cs^{+1}) y para los divalentes es de 29,58 mV/década.[22]

- Sensores amperométricos

Son los que trabajan en condiciones de circulación de corriente eléctrica a través del circuito de medida, para ello se aplica un potencial externo entre los electrodos de medida y referencia, de forma que la concentración problema, es proporcional y modula la intensidad de corriente entre los electrodos. Hay tres tipos de sensores amperométricos, los electrodos Redox, los enzimáticos y los de oxígeno.

- Sensores conductimétricos

En este caso se impone una tensión o una corriente alterna fija entre dos electrodos no atacables sumergidos en la célula o cámara de medida, con la aplicación de la corriente alterna se minimiza los efectos de polarización y electrodos, conteniendo así la especie disuelta de forma que se modifica la conductividad en los extremos de la célula medida que se comporta como un electrodo resistivo.

11.1. Electrodos selectivos de iones de portador móvil neutro

Los electrodos selectivos de iones (ESI) basados en membranas líquidas de portador móvil neutro, forman parte de los sensores potenciométricos. La inclusión de un portador en la membrana líquida es lo que permite el reconocimiento químico, por diferentes mecanismos, uno de estos es el de formación de complejos. [40]

La composición química de la membrana es la siguiente [41]:

- 1% de ionóforo: actúa como elemento de reconocimiento de la membrana, ya que es capaz de interactuar de forma reversible y selectiva con el ion a analizar. Según la clasificación propuesta por la IUPAC, se especifican según la carga de portador: carga positiva e interacción con aniones, carga negativa e interacción con cationes, portador neutro, o de iones de un par iónico de dos elementos lipofílicos.[42]
- 66% de plastificante: es un disolvente que proporciona plasticidad a la membrana y condiciona su selectividad y sus propiedades mecánicas.
- 33% de polímero: aporta consistencia a la membrana y le proporciona las condiciones mecánicas mínimas, actuando como una matriz de soporte que contiene el resto de componentes. En la mayoría de ISEs de portador móvil el polímero utilizado es el policloruro de vinilo (PVC).
- 0,5 % de Aditivo: consiste en una sal lipofílica que se encarga de facilitar la transferencia del ion correspondiente y mejorar la respuesta de los ISEs. Se suele utilizar cuando se emplean ionóforos de portador neutro, como en el caso de este experimento. [45]

11.1.1. Variables que considerar en una medida con ESI

Son electrodos que poseen una membrana sensible, selectiva de un ion particular. Cuando se sumerge el electrodo selectivo en la muestra, en su membrana se desarrolla un potencial debido a una reacción selectiva y espontanea. Para medir este potencial, además del electrodo selectivo indicador, es necesario un electrodo de referencia.[39]

- Curva de calibración: La calibración de un ESI se realiza introduciendo en el sistema una serie de disoluciones de concentración conocida del ion a analizar. Representando el potencial medido por el electrodo indicador en función del logaritmo de la concentración para las diferentes disoluciones se obtiene la curva de calibración *Figura 11.1*.

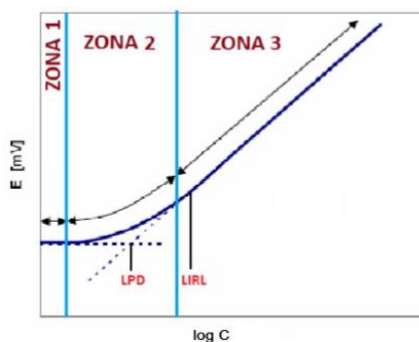


Figura 11.1. Curva de calibración de un ESI.[42]

En la zona 1, el valor de potencial permanece constante debido a que no se produce ninguna respuesta ante el ion a determinar. En la zona 2, se produce una respuesta de tipo no lineal. Finalmente, en la zona 3 el valor del potencial varía de manera lineal en función de la concentración del ion, cumpliendo la ecuación de Nernst (*Ecuación 11.3*).[42]

- Electrodo de referencia: La función del electrodo de referencia es proporcionar un potencial constante frente al que poder medir las variaciones debidas al electrodo indicador. Es muy importante escoger el electrolito de referencia adecuado, para ello es necesario tener en cuenta:
 - La fuerza iónica del electrolito debe ser muy superior a la de la muestra
 - Las velocidades del catión y del anión deben ser lo más parecidas posibles.
 - No debe reaccionar con la muestra
 - No debe contaminar la muestra. Nunca debe contener el ion a medir
- Temperatura: Es necesario que la temperatura durante el análisis con electrodo selectivo se mantenga constante, tanto en la calibración con los patrones como durante la medida de las muestras.
- Fuerza iónica: El electrodo selectivo responde a la actividad de los iones, no a su concentración. Para que la actividad de un ion y su concentración se parezcan, se añade tanto a los patrones como a las muestras un ajustador de la fuerza iónica (ISA). El ISA es una solución de fuerza iónica elevada que no interfiere con la muestra y que iguala la fuerza iónica de los patrones y muestras.
- Interferencias del electrodo: Si en la muestra hay presentes iones que afecten al electrodo selectivo, éste responderá tanto a los iones de interés como a los interferentes. Por lo tanto, es necesario garantizar que no hay especies interferentes antes de iniciar un análisis. Es por ello que, una vez se consigue el sensor, es importante estudiar la selectividad con el nivel de interferencias con otros metales alcalinos.

En los análisis de residuos radiactivos con contenido de cesio, los iones que más interfieren son Na^+ y K^+ . La media típica en los residuos radiactivos suele contener 5-7M de Na^+ y 1M de K^+ y tan solo de 10^{-6} a 10^{-3} M de Cs. Es por ello que se necesitan constantes de selectividad bajas de cesio con el sodio y potasio y sensores con límites de detección bajos. [29]

Es interesante también medir el efecto del pH, el tiempo de respuesta, el rango de detección lineal y el límite de detección como parámetros característicos del sensor.

- Tiempo de respuesta: Es el tiempo que necesita un electrodo para proporcionar una respuesta equivalente al 95% del valor final del potencial. Las disoluciones menos concentradas acostumbran a tener mayor tiempo de respuesta.
- Tiempo de vida: Es el periodo de tiempo en el cual el electrodo funciona en condiciones óptimas. Una vez transcurrido este tiempo el electrodo puede comenzar a perder sus características de respuesta, como por ejemplo, pérdida de sensibilidad, aumento de la oscilación, aumento del tiempo de respuesta o disminución del rango de trabajo operacional. El tiempo de vida de un electrodo puede variar en función de la naturaleza de la membrana, de las condiciones de trabajo, etc.

12. Sorción de iones metálicos

Este proceso es denotado como adsorción o sorción; la distinción entre ambos términos está basada en los mecanismos de unión de éstos. En la adsorción, una especie química puede ser adsorbida por una superficie, electrostáticamente y en la sorción, una especie química puede ser acumulada en la superficie de los minerales, además a través de la interacción electrostática, de interacciones hidrofóbicas y/o precipitación. La sorción también se puede definir como la transferencia de iones de una fase en solución a una fase sólida.

Las superficies minerales pueden catalizar la precipitación de iones, por medio de algunos mecanismos, tales como las simultáneas sorciones de aniones y cationes, donde la actividad de dos especies iónicas (anión y catión) llega al punto de saturación con respecto a la del mineral dado, permitiendo así la precipitación en la superficie. [24]

12.1. Modelos de sorción

Las dos técnicas más usadas para modelar los procesos de sorción en equilibrio son: la aproximación de Freundlich y la aproximación de Langmuir. Ambas se determinan mediante isothermas de sorción, las cuales describen la relación entre la concentración disuelta de la especie química a sorber (mg/l o mmol/l) y la cantidad sorbida por el sorbente (normalmente fase sólida); las unidades son de especie sorbida por unidad de masa de sorbente (mg/kg); se asume que el proceso se da bajo condiciones de temperatura y presión constantes. [26]

12.1.1. Isotherma de Freundlich

Se asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que se adsorbe mediante la acumulación de capas de ion adsorbido en la superficie.

$$q = K_f \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Ec. 12.1})$$

Donde k es la constante de capacidad de adsorción y n la constante de intensidad de adsorción.

12.1.2. Isoterma de Langmuir

Se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbidas.

$$q = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (\text{Ec. 12.2})$$

Donde q es miligramos de metal acumulado por gramo del material sorbente; C_{eq} es la concentración del metal residual concentrado en la solución; q_{\max} es la adsorción específica máxima correspondiente a la saturación y b es la relación de las tasas de adsorción y desorción (constante de Langmuir de afinidad o energética).

13. Espectroscopia Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva. [44]

13.1.1. Efecto Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este fenómeno se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado $\bar{\nu}$ al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{C} = 1/\lambda \quad (\text{Ec. 13.1})$$

El espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

- Dispersión Rayleigh: se da cuando el fotón dispersado sale a la misma frecuencia que el fotón incidente. Se trata de un choque elástico, ya que ni el fotón ni la molécula sufren cambios en su estado energético y la molécula
- Raman Stokes: el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente. Se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, por tanto, la molécula queda en un estado de energía superior.
- Raman anti-Stokes: El fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la incidente. Se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, por tanto, en un estado menos excitado.

La ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman afirma que a temperatura ambiente, el 99% de las moléculas se encuentra en estado vibracional de menor energía, es decir, el su estado estable. En consecuencia, la probabilidad de que se produzcan transferencias de energía que den lugar a una dispersión Raman Stokes, es a decir, que la molécula pase a un estado superior de energía es mucho mayor que la probabilidad de que se dé el efecto Raman anti-Stokes. Por este motivo se acostumbra a tomarla banda de Raleigh como origen del eje y solo se toma el valor absoluto de la dispersión Raman Stokes. [43]

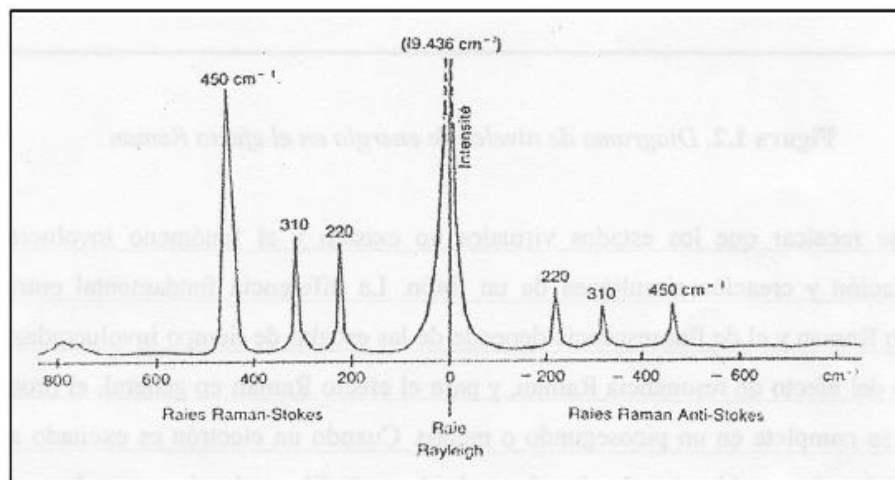


Figura 13.1. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stoke. [43]

El espectro Raman anti-Stokes resulta de gran utilidad en los casos que por la naturaleza del material las bandas Raman Stokes queden enmascaradas.

Los picos característicos de la uranofana que podemos encontrar por medio de la espectroscopia Raman se pueden ver en la siguiente tabla:

Raman Shift (cm ⁻¹)	Compuesto característico del pico
2800-3600	OH ⁻
1595-1700	H ₂ O
790-900 200-340	(UO ₂) ²⁺
900-1150 390-570	(SiO ₄) ⁴⁻
796,9	Pico característico de la uranofana

Tabla 13.1. Picos característicos de la uranofana por espectroscopia Raman. [47]

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser.

14. Procedimiento experimental

14.1. Preparación de las membranas poliméricas selectivas

14.1.1. Construcción del cuerpo del electrodo

Para la construcción del cuerpo del sensor se necesitarán: tubos de PVC de diámetro exterior de 0,8 cm, diámetro interior 0,5 cm, longitud de 2 cm, láminas de cobre de diámetro 0,7 cm, conectores hembras ARISTON, soldador, lija y estaño.

Para fabricar el cuerpo del electrodo, el conector hembra se introducirá en el tubo de PVC encajándolo con unos golpecitos para que quede ajustado, una vez encajado soldar las láminas de cobre a los conectores hembras con ayuda de un soldador y estaño. Finalmente se lija bien el extremo del electrodo hasta que la superficie quede completamente plana como se ve en la *Figura 14.1*

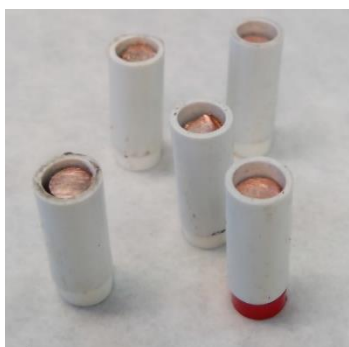


Figura 14.1. Cuerpo del electrodo

La membrana sensora es una mezcla de resina epoxy y grafito. Para preparar resina epoxy, se mezclará una proporción 1:0,4 de endurecedor Ren HY 5162 y acelerador Araldit M. Cuando se hayan mezclado bien los productos anteriores, se añadirá una proporción 1:1 de polvo de grafito y se mezclarán los componentes hasta conseguir una pasta completamente homogénea.

Con cuidado se introducirá poco a poco la resina dentro del cuerpo del electrodo con ayuda de una espátula, para evitar se formen burbujas de aire se pondrá primero la mezcla alrededor de las paredes haciendo una ligera presión con la espátula, este proceso se repetirá hasta que la parte interior del cuerpo del sensor quede completamente cubierta. *Figura 14.2*



Figura 14.2. Sensor convencional de grafito

Una vez estén los electrodos preparados, se dejan en posición vertical dentro de la estufa a 60°C durante 20h para que se endurezca la membrana. Pasado el tiempo de secado se pulirá la superficie del sensor con ayuda de diferentes lijas, usando primero la más gruesa y hasta llegar a la más fina, a la cual se le añadirá una gota de agua que ayudará a pulir y mejorar las propiedades de la superficie conductora.

14.1.2. Preparación del cóctel de cesio

Para preparar la membrana selectiva de cesio, previamente se elabora un cóctel con los siguientes reactivos:

- Ionóforo: 1 % (p/p) Ionóforo de cesio III
- Plastificante: 66% (p/p) dioctil sebacato (DOS)
- Aditivo: 25 (mol% ionóforo) Tetrakis(4-clorofenil) borato de potasio (KTpCIPB)
- Polímero: 33 % (p/p) policloruro de vinilo (PVC)
- Disolvente volátil: 3 mL de tetrahidrofurano (THF)

Para preparar el cóctel primero, se pesa 1mg de Ionóforo (cantidad recomendada para preparar 5 membranas), seguidamente se pesa el polímero y con ayuda de una micropipeta, se adiciona el aditivo, el plastificante y el disolvente volátil. Es muy importante homogenizar la mezcla cada vez que se adiciona un reactivo con ayuda del agitador de tubos.

14.1.3. Preparación de la membrana selectiva de cesio (I)

Para prepara las membranas se necesitarán los electrodos convencionales de grafito y el cóctel de cesio preparados previamente.

Con ayuda de una pipeta Pasteur se añadirá con cuidado una gota encima de la capa del composite grafito/resina epoxy del conector. Se espera hasta que se haya evaporado y se repite la acción hasta que se observe que la membrana es suficientemente gruesa.



Figura 14.3. Sensor convencional con membrana polimérica selectiva de cesio (I)

14.2. Calibración de los sensores de cesio en batch

La calibración de los sensores convencionales de grafito se realiza en sistema batch mediante adiciones externas. La disolución es agitada a lo largo de toda la calibración para garantizar que la mezcla es homogénea y que la concentración es la misma en cualquier punto de la mezcla, esto se consigue con un agitador magnético a 700 rpm.

En contacto con la solución estará el electrodo de referencia y los electrodos convencionales sumergidos en un vaso de precipitados, para que este en contacto con la disolución que contiene el ajustador de fuerza iónica y el analito. Este sistema estará conectado mediante un sistema de monitorización que irá efectuando las lecturas de potencial vs. tiempo.

Inicialmente se comienza con el patrón de concentración 0,1M y si los resultados de la calibración son buenos, se procede a usar una segunda plantilla de calibración en la que los patrones van desde 0,001M a 0,1M.

Para iniciar la calibración de los electrodos se empieza con la plantilla en que la disolución de medio iónico es 10 mL. Se van añadiendo volúmenes de 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 μ L de disolución patrón de 0,1 M. Estos volúmenes, permiten trabajar a concentraciones con un rango de $2,49 \cdot 10^{-4}$ a $1,61 \cdot 10^{-2}$ M, por lo que permite diagnosticar la zona de linealidad.

C añadida[M]	V añadido [μl]	Vañad tot [ml]	Vtot [ml]	C[M]	log C
0,1	25	0,025	10,025	2,49E-04	-3,603
0,1	50	0,075	10,075	7,44E-04	-3,128
0,1	100	0,175	10,175	1,72E-03	-2,764
0,1	250	0,425	10,425	4,08E-03	-2,39
0,1	500	0,925	10,925	8,47E-03	-2,072
0,1	1000	1,925	11,925	1,61E-02	-1,792

Tabla 14.1. Plantilla para calibración con disolución patrón 0,1M

Si los resultados de la primera calibración son buenos, se utiliza la segunda plantilla. Se parte de un volumen de medio iónico de 20 mL y se van añadiendo volúmenes de 25, 50, 100, 250 y 500 μl con una concentración patrón de 0,001 M. 100, 250 y 500 μl con una concentración patrón de 0,01 M, y por último 100, 250 y 500 μl con una concentración patrón de 0,1 M.

Con esta plantilla, se pueden determinar concentraciones con un rango de $1,25 \cdot 10^{-6}$ a $4,17 \cdot 10^{-3}$ M, por lo que permite diagnosticar la zona de linealidad.

C añadida[M]	V añadido [μl]	Vañad tot [ml]	Vtot [ml]	C[M]	log C
0,001	25	0,025	20,025	1,25E-06	-5,904
0,001	50	0,075	20,075	3,74E-06	-5,428
0,001	100	0,175	20,175	8,67E-06	-5,062
0,001	250	0,425	20,425	2,08E-05	-4,682
0,001	500	0,925	20,925	4,42E-05	-4,355
0,01	100	1,025	21,025	9,16E-05	-4,038
0,01	250	1,275	21,275	2,08E-04	-3,682
0,01	500	1,775	21,775	4,33E-04	-3,364
0,1	100	1,875	21,875	8,88E-04	-3,052
0,1	250	2,125	22,125	2,01E-03	-2,697
0,1	500	2,625	22,625	4,17E-03	-2,380

Tabla 14.2. Plantilla para calibración con disolución patrón de 0,001M a 0,1M

14.2.1. Sistema de monitorización

El sistema de monitorización empleado se ha llevado a cabo con dos programas de forma independiente:

Por un lado, se han realizado medidas con el multímetro Thermo Scientific Orion 4-Star Plus, que permite obtener los datos en el ordenador y graficar la respuesta del voltaje frente al tiempo.

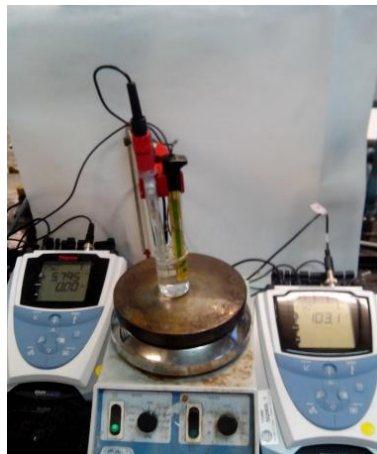


Figura 14.4. Sistema de monitorización con un solo sensor

El otro sistema de monitorización empleado ha sido el programa de Adquisición y Control LabView. Para utilizar este programa se necesitan dos operaciones de tratamiento de señal que son: adquisición, tratamiento y transmisión de la señal y, por último, tratamiento y almacenamiento de datos. El primero está conectado con los sensores y recoge la señal de estos para adaptarla a la sección de tratamiento. La segunda sección está compuesta por el ordenador en el que se instala el software LabView y recibe las señales tratadas para dar la lectura potenciométrica correspondiente.

14.3. Experimentos de cinética de adsorción

14.3.1. Adsorción en Batch

Para determinar la variación de la adsorción en función del tiempo, se realizan experimentos de adsorción en periodos comprendidos entre 5 minutos y 48 horas.

Primero se pesan alícuotas de 50 mg de uranofana cada una en tubos de poliestireno. Se prepara una disolución de perclorato de sodio y nitrato de cesio con las siguientes concentraciones NaClO_4 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M y se añaden 20 mL de esta disolución al tubo de poliestireno y se deja en agitación constante durante 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 5 h, 24 h y 48 h.



Figura 14.5. Alícuotas de uranofana en agitación

Nuevamente se pesan alícuotas de 50 mg de uranofana cada una. Se prepara una disolución de TRIS y nitrato de cesio con las siguientes concentraciones TRIS 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M y se añaden 20 mL de esta disolución al tubo de poliestireno y se deja en agitación constante durante 5min, 10min, 30min, 1h, 5h, 24h y 48h.

Una vez pasado el tiempo de agitación constante se filtran las muestras y se leen con el sensor selectivo de cesio previamente calibrado. Para determinar la concentración de cesio adsorbido se usa la ecuación 14.1.[46]

$$[\text{Cs}]_{\text{adsorbido}} = \frac{V \cdot [[\text{Cs}]_0 - [\text{Cs}]_s]}{g_{(\text{fase}_\text{sólida})} \cdot SA} \quad (\text{Ec. 14.1})$$

Donde V son los 20 ml de muestra, g es el peso del sólido de cada alícuota, SA es la superficie específica de la uranofana ($33,42\text{m}^2/\text{g}$), $[\text{Cs}]_{\text{inicial}}$ es de 10^{-4}M y $[\text{Cs}]_{\text{final}}$ es la concentración final del cesio.

Para buscar la concentración de cesio final se hace por medio de la siguiente ecuación:

$$\log c = \frac{y-b}{a} = [\text{Cs}]_s \quad (\text{Ec. 14.2})$$

14.3.2. Adsorción in-situ

Se pesa en un vaso de precipitados 50 mg de uranofana y se preparan 20mL de disolución de perclorato de sodio más nitrato de cesio con las siguientes concentraciones NaClO_4 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M . De los 20 mL solo se añaden 15mL al vaso de precipitados y se pone en agitación con el sensor de cesio previamente calibrado, los otros 5 mL restantes se usan para

limpiar el pesa sustancias y se añade también al vaso de precipitados, esto se hace con el fin de que no se pierda muestra. La mezcla se deja en agitación constante durante 4 h, con el sensor sumergido en la disolución y se toman los datos necesarios.

Este proceso se debe repetir usando la disolución de TRIS más nitrato de cesio ($\text{TRIS } 10^{-3}\text{M} + \text{CsNO}_3 \text{ } 10^{-4} \text{ M}$).

14.3.3. Síntesis de la uranofana

Para recuperar la uranofana que se ha utilizado durante los experimentos, se preparará una disolución de CaCl_2 de concentración 10^{-2}M . Se juntan todos los residuos de uranofana y se dejan durante 24 h en disolución fresca de $\text{CaCl}_2 \text{ } 10^{-2}\text{M}$. Una vez pasadas las 24h se filtra la disolución con filtros de $0,45\mu\text{m}$ MICROPORE y se repite este procedimiento durante 3 días.



Figura 14.6. Montaje para la recuperación de la uranofana

Para comprobar que el sólido recuperado realmente es uranofana se utiliza la técnica de espectroscopia de Raman (*apartado 13*)

15. Resultados

Los sensores selectivos con base de grafito con membrana polimérica se han preparado siguiendo el procedimiento descrito en apartado del 14.1. Aquí se describe como se ha preparado el cuerpo del sensor y la membrada polimérica de cesio. Para poder realizar las calibraciones del sensor, se prepararon los patrones de CsNO_3 con concentraciones 0,1 M a 0,001M; los cálculos están detallados en los anexos. Es importante que en el tiempo que no se estén usando los sensores, estos se acondicionen en CsNO_3 .

El electrodo de referencia tiene dos compartimentos, en la parte interna se añadirá la disolución comercial de AgCl de la casa Crison y en la camisa externa del electrodo de referencia se añadirá un ajustador de fuerza iónica.

Seguidamente se procede a realizar la calibración del electrodo en función de los volúmenes descritos en el apartado 14.2. Se empieza con un volumen inicial de una disolución iónica para mantener constante la fuerza iónica entre patrones de calibración y la muestra, en este caso será TRIS o NaClO_4 .

Una vez comprobada la recta de calibración se empieza se empieza a estudiar el tiempo de respuesta y de vida de los sensores.

El objetivo principal de la parte experimental es construir un sensor selectivo de cesio y estudiar sus características de respuesta.

15.1. Calibración de sensores de cesio en batch

15.1.1. Sensores de Cs en medio TRIS 0,1M

Inicialmente se construyeron varios sensores convencionales de cesio para estudiar su comportamiento. Los primeros sensores son del 22 de abril y como disolución iónica se usa Tris 0,1M y se hacen adiciones de CsNO_3 según la *Tabla 14.1*

Al preparar el coctel inicial se detecta que el porcentaje de aditivo iónico (KTpCIPB) es ligeramente superior al recomendado en el procedimiento del *apartado 14.1.2*, esto implica que el KTpCIPB actúa como un intercambiador de cationes en su forma aniónica TpCIPB, disminuyendo la selectividad del ion de cesio. [45]

La sensibilidad teórica del ion monovalente de cesio es 59,15 mV por década para cumplir la ecuación de Nernst; como se puede apreciar en la *Tabla 15.1* los valores distan mucho de ser los esperados.

Fecha	Sensor A			Sensor B		
	s	b	R ²	s	b	R ²
28-4-16	31,2	92,2	0,9756	--	--	--
29-4-16	34,7	105,8	0,9873	32,1	95,4	0,9825
2-5-16	33,8	91,5	0,9792	30,0	90,1	0,9829
3-5-16	28,3	99,1	0,9636	29,4	88,8	0,9886

Tabla 15.1. Resumen de los datos de las calibraciones en batch de los sensores A y B de cesio

Todo y que los resultados han dado prácticamente la mitad de los valores esperados se ha continuado calibrando durante varios días, dejando los sensores en una disolución de CsNO₃ 0,1M, sin embargo, no se produce ningún cambio como se puede ver en la Figura 15.1

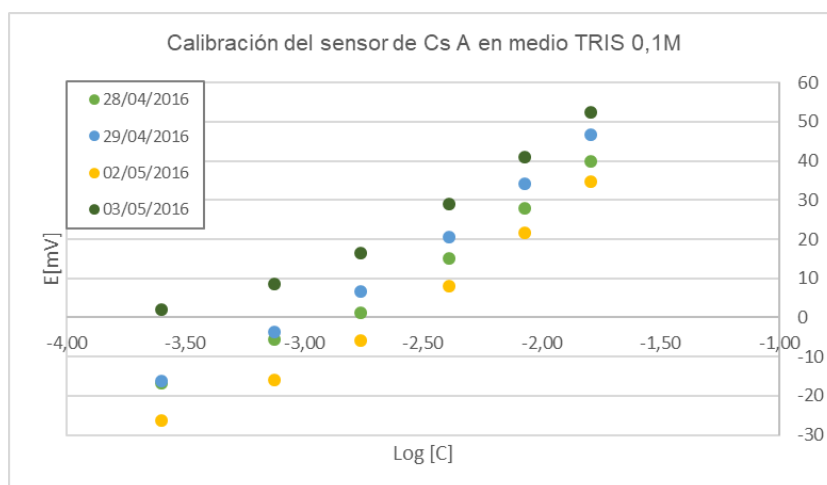


Figura 15.1. Calibraciones en batch del sensor A de cesio

En vista de los resultados obtenidos con los sensores A y B, se prepara un nuevo cóctel para dos sensores nuevos prestando especial atención en los porcentajes de los reactivos establecidos en el procedimiento del apartado 14.1.2.

Los nuevos sensores selectivos, denominados R y S se preparan con un coctel del 2 de mayo usando como medio Tris 0,1M y adicionando los volúmenes de CsNO₃ establecidos en la plantilla Tabla 14.1 . Como se puede apreciar en la Tabla 15.2 los sensores se comportan de forma nernstiana para cationes monovalentes con valores cercanos al teórico de 59,2 mV.

En vista que los resultados de la *Tabla 15.2*, han sido satisfactorios al realizar las calibraciones con la disolución patrón 0,1M, a partir del día 6 de mayo se usarán disoluciones patrón con un mayor rango de concentración que va dese 0,1 a 0,001M.

Fecha	Sensor R			Sensor S		
	s	b	R ²	s	b	R ²
5-5-16	56,7	259,6	0,9999	-	-	-
6-5-16	57,9	242,0	0,9995	57,2	223,9	0,9999
6-5-16	55,0	245,4	0,9977	53,8	216,7	0,9968
9-5-16	55,5	296,7	0,9999	54,0	248,1	0,9993
11-5-16	36,1	252,4	0,9993	53,1	236,0	0,998
12-5-16	-	-	-	57,8	262,8	0,9998
13-5-16	-	-	-	55,5	277,7	0,9999
17-5-16	32,0	164,6	0,9937	51,6	203,4	0,9985
18-5-16	36,6	181,0	0,9982	53,8	200,5	0,9999
19-5-16	-	-	-	35,1	170,5	0,9979

Tabla 15.2. Resumen de los datos de las calibraciones en batch de los sensores R y S de cesio

En la *Tabla 15.3* se aprecian detalladamente los resultados de los sensores R y S obtenidos el día 6 de mayo.

Calibración del sensor R y S en medio TRIS 0,1M del 06-05-16						Sensor R	Sensor S
C añadida [M]	V añadido [μl]	V añad tot [ml]	Vtot [ml]	C[M]	log C	E [mV]	E [mV]
0,1	25	0,025	10,025	2,49E-04	-3,6	34,6	18,1
0,1	50	0,075	10,075	7,44E-04	-3,1	59,9	44,8
0,1	100	0,175	10,175	1,72E-03	-2,8	81,0	64,8
0,1	250	0,425	10,425	4,08E-03	-2,4	103,8	87,2
0,1	500	0,925	10,925	8,47E-03	-2,1	121,9	105,5
0,1	1000	1,925	11,925	1,61E-02	-1,8	138,9	121,5

Tabla 15.3. Datos de las calibraciones en batch de los sensores R y S de cesio del 06-05-16

En el grafico (*Figura 15.2*) podemos ver que el resultado ha sido 57,9 mV para el sensor R y 57,2 mV para el sensor S, valores que damos por buenos y por lo tanto, se repite la calibración con la plantilla con patrones que van de 0,1M a 0,001M.

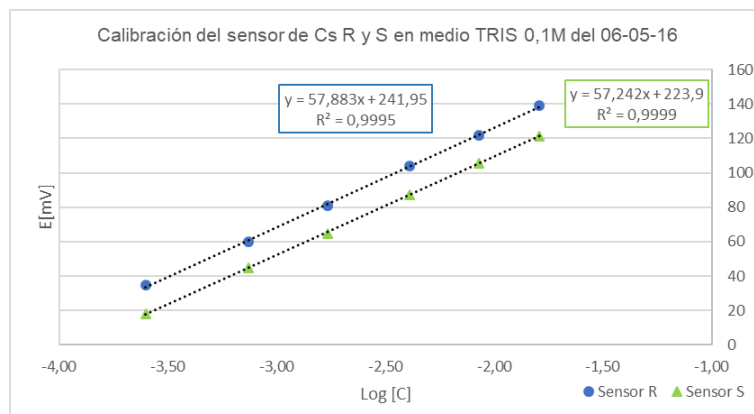


Figura 15.2. Calibraciones en batch del sensor R y S de cesio del 06-05-16 en medio TRIS 0,1M

Al repetir la calibración con un rango de concentraciones mayor se obtienen los siguientes resultados.

Calibración del sensor R y S en medio TRIS 0,001M del 06-05-16						Sensor R	Sensor S
C añadida [M]	V añadido [μl]	V añad tot [ml]	Vtot [ml]	C [M]	log C	E [mV]	E [mV]
0,001	25	0,025	20,025	1,25E-06	-5,9	-47,0	-67,1
0,001	50	0,075	20,075	3,74E-06	-5,4	-39,4	-60,9
0,001	100	0,175	20,175	8,67E-06	-5,1	-28,5	-51,5
0,001	250	0,425	20,425	2,08E-05	-4,7	-12,6	-33,4
0,001	500	0,925	20,925	4,42E-05	-4,4	4,1	-19,7
0,01	100	1,025	21,025	9,16E-05	-4,0	21,4	-4,2
0,01	250	1,275	21,275	2,08E-04	-3,7	41,5	15,9
0,01	500	1,775	21,775	4,33E-04	-3,4	57,8	33,9
0,1	100	1,875	21,875	8,88E-04	-3,1	77,0	51,7
0,1	250	2,125	22,125	2,01E-03	-2,7	98,4	74,0
0,1	500	2,625	22,625	4,17E-03	-2,4	117,4	91,4

Tabla 15.4. Datos de las calibraciones en batch de los sensores R y S de cesio del 06-05-16

Como podemos ver se siguen obteniendo buenos resultados y podemos decir que el sensor tiene mayor sensibilidad, moviéndose en un rango de concentraciones de cesio que va desde $4,42 \cdot 10^{-5}$ a $1,61 \cdot 10^{-2}$ M.

En la Figura 15.3 se pueden ver todos los puntos graficados, donde se aprecia que después de realizar un ajuste de puntos se obtienen pendientes con valores de 56,5 y 52,8mV de los sensores R y S respectivamente.

En ambos casos al realizar el ajuste de puntos se mantiene la linealidad de los resultados la linealidad trabajando con un rango de concentraciones de $8,67 \cdot 10^{-6}$ hasta $4,17 \cdot 10^{-3}$ M.

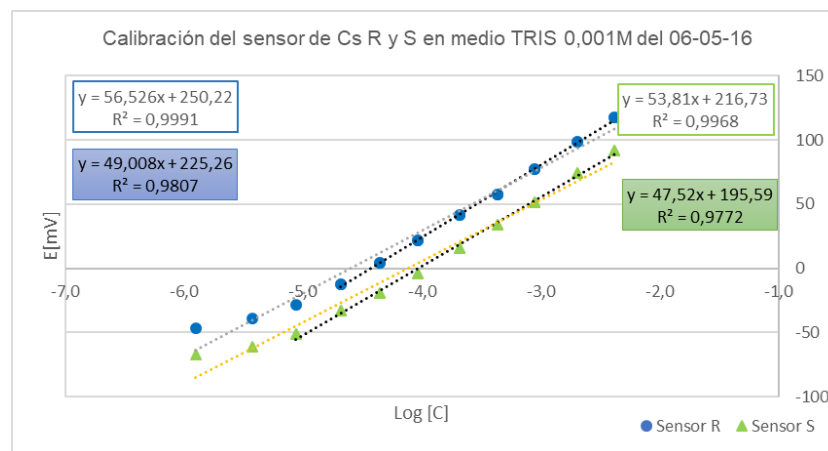


Figura 15.3. Calibraciones en batch del sensor R y S de cesio del 06-05-16 en medio TRIS 0,001M

En los datos obtenidos durante las dos semanas se pueden apreciar mejor en el Figura 15.4, en el cual se han separado los datos de las diferentes curvas de calibración en tres zonas.

En la curva de calibración de los ESI "S" se ve claramente definida la zona 1 donde se ve que los resultados permanecen constantes, esto es debido a que no se produce ninguna respuesta por parte del sensor ya que aun no se ha añadido el ion a determinar que en este caso está en los patrones de CsNO_3 . En la zona 2 al igual que en la Figura 15.4 se aprecia cómo se produce una respuesta no lineal debido a la adición de las disoluciones patrón y, por último, en la zona 3 vemos como el potencial varía en función de las concentraciones de cesio añadidas, cumpliéndose así con la ecuación de Nernst para un catión monovalente.

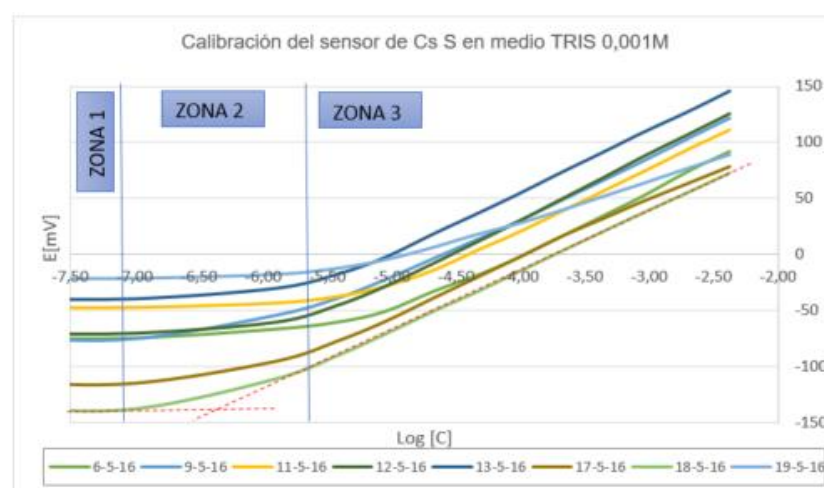


Figura 15.4. Calibraciones en batch del sensor S de cesio

Al pasar los días se puede observar como el potencial toma valores muy diferentes para concentraciones bajas de cesio, y en tan solo dos semanas el tiempo de vida del sensor se ha agotado. El motivo por el cual presentan una bajada de potencial tan grande puede deberse a que se ha degradado la membrana o a la pérdida de Ionóforo de la misma.

Por lo tanto, a medida que pasan los días las pendientes bajan considerablemente quedando prácticamente inutilizables para los siguientes experimentos.

15.1.2. Medio TRIS 10^{-3}M y NaClO_4 10^{-3}M

Dado que los resultados anteriores son buenos, se prepara un coctel nuevo el 20 de mayo y se usa como medio TRIS 10^{-3}M y NaClO_4 10^{-3}M con disoluciones patrón de CsNO_3 . Con los resultados que se observan en la *Tabla 15.5* se aprecia que los sensores convencionales selectivos de cesio consiguen pendientes nernstianas cercanas al valor teórico de 59,15 mV aunque con algunas oscilaciones.

Calibración del sensor de Cs X, Y y Z en medio TRIS 0,001M									
Fecha	Sensor X			Sensor Y			Sensor Z		
	s	b	R ²	s	b	R ²	s	b	R ²
25-05-16	60,0	245,8	0,9971	55,6	163,7	0,9981	56,0	207,6	0,9756
26-05-16	54,8	231,2	0,9968	50,6	237,6	0,9970	54,5	230,9	0,9966
27-05-16	53,9	242,3	0,9960	51,4	257,5	0,9947	51,4	237,4	0,9918
30-5-16	55,9	278,6	0,9980	51,4	257,5	0,9947	51,4	237,4	0,9918
1-6-16	51,2	285,3	0,9927	51,2	282,0	0,9994	49,5	265,7	0,9899
2-6-16	54,6	291,9	0,9969	50,2	253,9	0,9831	-	-	-
Calibración del sensor de Cs X,Y y Z en medio NaClO_4 0,001M									
Fecha	Sensor X			Sensor Y			Sensor Z		
	s	b	R ²	s	b	R ²	s	b	R ²
1-06-16	55,0	254,0	0,9994	55,2	249,2	0,9992	56,7	248,4	0,9997
2-6-16	52,8	238,4	0,9944	52,7	219,9	0,9932	52,7	225,8	0,9961

Tabla 15.5. Resumen de los datos de las calibraciones en batch de los sensores X, Y y Z de cesio

Al analizar las lecturas obtenidas desde el día 25-05-16 al 02-05-16 se puede decir que la sensibilidad es cercana al valor esperado, ya que se mantiene en pendientes cercanas al 59,2 mV.

En vista de los buenos resultados obtenidos con los sensores X, Y y Z en la *Tabla 15.6* se presentan los resultados detallados de los días 1 y 2 de junio con TRIS y con NaClO_4 0,001M.

Calibración del sensor de Cs X						TRIS		NaClO ₄	
						1-6-16	2-6-16	1-06-16	2-6-16
C _{añadida} [M]	V _{añadido} [μl]	V _{añad tot} [ml]	V _{tot} [ml]	C [M]	log C	E [mV]	E [mV]	E [mV]	E [mV]
0,001	25	0,025	20,025	1,25E-06	-5,90	9,2	-8,7	-47,2	-47,7
0,001	50	0,075	20,075	3,74E-06	-5,43	16,6	2,1	-35,2	-39,4
0,001	100	0,175	20,175	8,67E-06	-5,06	26,7	14,7	-22,2	-28,6
0,001	250	0,425	20,425	2,08E-05	-4,68	42,4	33,0	-4,0	-12,6
0,001	500	0,925	20,925	4,42E-05	-4,35	58,2	51,2	13,1	4,6
0,01	100	1,025	21,025	9,16E-05	-4,04	74,2	68,1	30,1	21,3
0,01	250	1,275	21,275	2,08E-04	-3,68	93,8	89,3	52,1	41,9
0,01	500	1,775	21,775	4,33E-04	-3,36	111,1	107,7	68,9	60,4
0,1	100	1,875	21,875	8,88E-04	-3,05	128,8	125,4	86,1	77,2
0,1	250	2,125	22,125	2,01E-03	-2,70	150,6	145,6	106,3	98,5
0,1	500	2,625	22,625	4,17E-03	-2,38	168,3	164,9	123,4	116,6

Tabla 15.6. Datos de las calibraciones en batch del sensor X con TRIS y NaClO₄ de los días 01-05-16 y 02-05-16

En la Figura 15.5 se aprecian las calibraciones de dos días del sensor X en diferentes medios iónicos, aquí se puede ver como en ambos medios tienen comportamientos similares, todo y que, entre ambas calibraciones hay una diferencia de 50 mV aproximadamente. Sin embargo, hay una muy buena concordancia entre las curvas en el mismo medio en días consecutivos.

Finalmente, en la última zona (ver *teoría apartado 11*) el valor del potencial varía de manera lineal en función de la concentración del ión, cumpliéndose así la ecuación de Nernst.

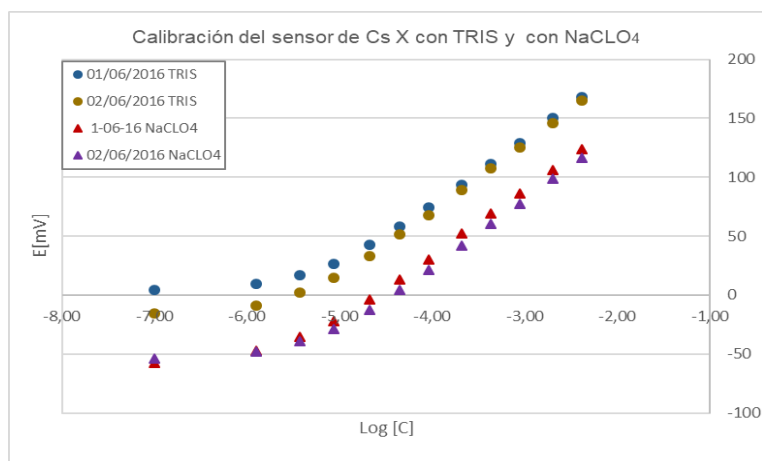


Figura 15.5. Calibraciones en batch del sensor X de cesio con TRIS y con NaClO₄ del día 01-05-16 y del 02-05-16

15.1.3. Calibraciones para experimentos con uranofana en medio TRIS 10^{-3}M y NaClO_4 10^{-3}M

Para realizar los experimentos con uranofana en batch e in-situ se prepararon dos sensores D y E con un coctel del día 6 de junio.

Calibración del sensor E en medio TRIS 0,001M			
Fecha	s	b	R^2
10-6-16	59,3	242,0	0,9984
13-6-16	56,3	243,9	0,9999
16-6-16	56,5	228,3	0,9989
17-6-16	57,1	222,5	0,9999
20-6-16	54,9	203,7	0,9999
21-6-16	58,1	218,7	0,9999
22-6-16	53,3	205,6	0,9953
23-6-16	58,0	210,4	0,9999
29-6-16	57,3	216,3	0,9922
30-6-16	56,3	161,5	0,9997
1-7-16	54,5	174,9	0,9998

Tabla 15.7. Resumen de los datos de las calibraciones en batch del sensor E en medio TRIS 0,001M

Como se puede apreciar en los resultados de la Tabla 15.7 los valores de la pendiente son muy cercanos al valor teórico, en el caso del día 10 de junio el valor era de 59,3 mV y el teórico es de 59,2 mV. Este sensor desde el primer día ha dado resultados muy satisfactorios. Todo y que, se han realizado las calibraciones con un rango de concentración mayor la respuesta de los sensores es muy favorable. Además, el tiempo de vida es más largo, durante más de tres semanas mantienen unas buenas características de respuesta.

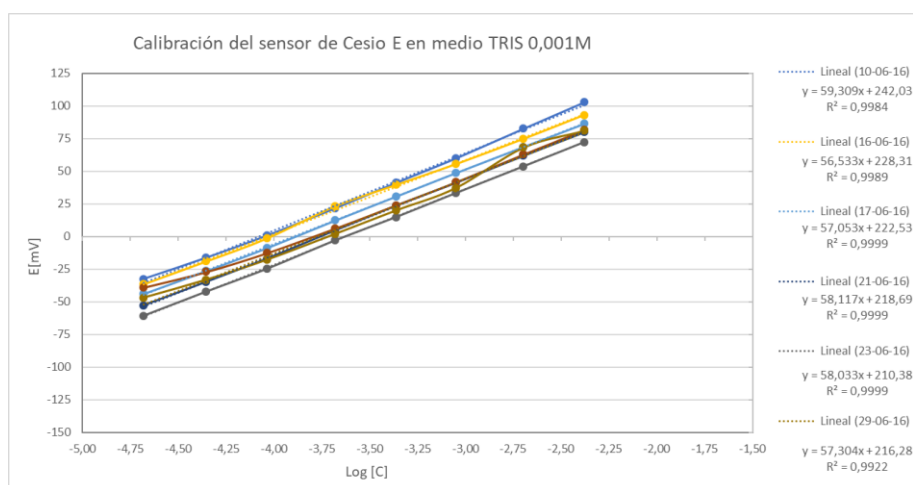


Figura 15.6. Calibraciones en batch del sensor E en medio TRIS 0,001M

En la *Figura 15.6* podemos ver algunas de las calibraciones hechas. Una de las cosas que se pudo apreciar al realizar las calibraciones es, que el tiempo inicial de estabilización del ESI es más rápido cuando se calibra con TRIS que cuando se usa NaClO_4 al igual que el tiempo de respuesta cuando se añade las diferentes concentraciones de los patrones.

Seguidamente, se muestran los datos de la calibración del ESI con NaClO_4 donde se aprecia que los resultados obtenidos han sido muy favorables.

Calibración del sensor D en medio NaClO_4			
Fecha	s	b	R^2
10-6-16	60,0	258,4	0,9915
13-6-16	57,0	266,4	0,9998
15-6-16	57,4	251,4	0,9999
16-6-16	59,2	244,4	0,9999
17-6-16	59,6	237,4	0,9999
20-6-16	58,1	233,9	0,9999
21-6-16	57,5	219,2	0,9992
22-6-16	58,3	226,4	0,9999
23-6-16	56,6	239,6	0,9998
29-6-16	51,9	213,4	0,995
30-6-16	56,9	187,8	0,9992
1-7-16	57,2	203,0	0,9998

Tabla 15.8. Resumen de los datos de las calibraciones en batch del sensor D en medio NaClO_4 0,001M

Al igual que en la calibración anterior los resultados son excelentes.

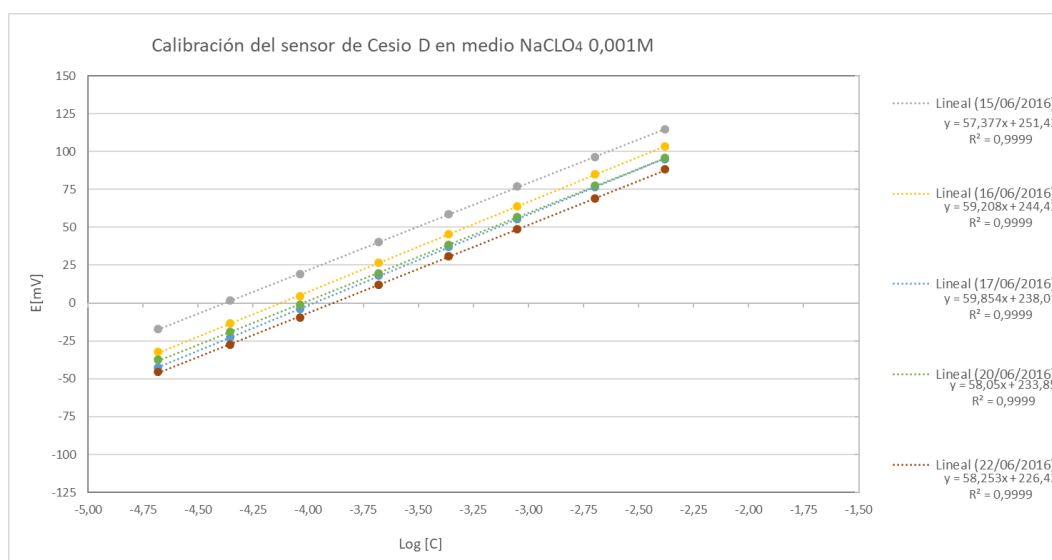


Figura 15.7. Calibraciones en batch del sensor D en medio NaClO_4 0,001M

15.1.4. Tiempo de respuesta de los sensores

Para valorar el tiempo de respuesta de los sensores utilizados a lo largo del proyecto, en la *Figura 15.8* podemos ver la representación de la respuesta de potencial del sensor X respecto al tiempo durante su calibrado. El tiempo de respuesta se define como el tiempo que tarda la señal del sensor en llegar al 95% de la señal estable. Generalmente es mayor en la parte inicial donde la disolución es menos concentrada.

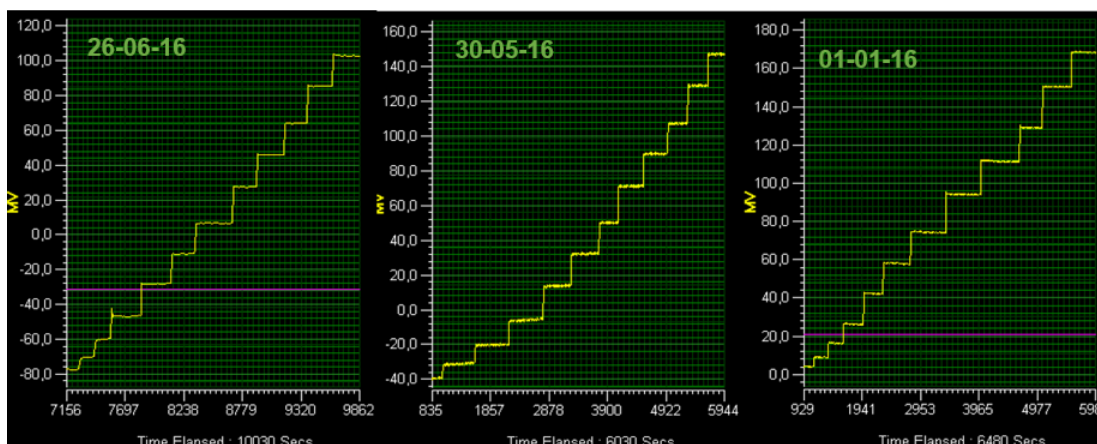


Figura 15.8. Tiempo de respuesta del sensor X de cesio con TRIS

Este efecto se puede corroborar en dicha *Figura 15.8*, donde se observa como en los momentos iniciales en los que la disolución está menos concentrada, el tiempo de respuesta es mayor (alrededor de 11 segundos) mientras que al aumentar su concentración disminuye su tiempo de respuesta (3 a 5 segundos).

15.1.5. Tiempo de vida de los sensores

Durante los diferentes experimentos realizados a lo largo de este proyecto se ha comprobado como al inicio los sensores ofrecen muy buenos resultados. Sin embargo, a medida que pasa el tiempo y aumenta su uso, estos van perdiendo efectividad y características de respuesta tales como, pérdida de la sensibilidad, aumento del tiempo de respuesta, inestabilidad en las lecturas y la oscilación en el momento de tomar los datos aumenta haciendo que los resultados pierdan fiabilidad.

También es importante recordar que la limpieza y mantenimiento de los sensores a lo largo del tiempo debe ser óptimo, ya que en los momentos que no se estén usando los sensores deben estar sumergidos en una disolución que contenga el ion a determinar manteniéndose

así siempre en contacto con el ion principal. Después de tener en cuenta lo comentado anteriormente y en vista de los resultados obtenidos en los diferentes experimentos se puede decir que el tiempo de vida de los sensores ha sido en el mejor caso de 4 semanas.

15.2. Experimentos de adsorción con uranofana

15.2.1. Adsorción en Batch

Para determinar capacidad de adsorción del cesio en la uranofana en función del tiempo, primero se pesan 7 alícuotas con 50,00 mg de uranofana en una balanza analítica de precisión 2 decimales y se reservarán las muestras en diferentes tubos de poliestireno.

Después se prepara una disolución de NaClO_4 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M y se añaden 20 mL de a los tubos de poliestireno. Seguidamente se colocarán los tubos en agitación constante durante 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 5 h, 24 h y 48 h.

Una vez pasado el tiempo en el que las muestras han estado en agitación, se filtraran las muestras con ayuda de una jeringa de 20mL y con filtros de $0,45\mu\text{m}$ MICROPORE para separar la fase líquida de la fase sólida y se leen con el sensor selectivo de cesio D y E previamente calibrado.

A continuación, tenemos en la *Tabla 15.9* el resumen de los resultados obtenidos del experimento con uranofana, el pH y las calibraciones utilizadas para realizar los diferentes cálculos de la concentración de cesio adsorbido por la uranofana en medio NaClO_4 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M . A simple vista, tenemos que los resultados de las calibraciones son bastante buenos muy cercanos al teórico de 59,3 mV.

Resultados del sensor de cesio D en medio NaClO_4 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M							
Uranofana	15-06-16	15-06-16	15-06-16	15-06-16	15-06-16	16-06-16	17-06-16
Tiempo	5 min	10 min	30 min	1 h	5 h	24 h	48 h
s	57,4	57,4	57,4	57,4	57,4	59,6	58,3
b	251,4	251,4	251,4	251,4	251,4	237,4	226,4
R^2	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
Peso (mg)	49,89	49,87	49,88	49,78	50,00	50,10	50,00
Volumen (ml)	20	20	20	20	20	20	20
E (mV)	-85,8	-80,1	-38,7	-49,8	-54,8	-56,1	-62,6
pH	9,206	9,125	9,288	9,141	9,304	8,430	10,080

Tiempo (horas)	5	10	30	60	300	1440	2880
$[\text{Cs}]_s$	1,33E-06	1,67E-06	8,78E-06	5,62E-06	4,60E-06	1,20E-05	1,09E-05
$[\text{Cs}]_{\text{ads.}}$	1,18E-06	1,18E-06	1,09E-06	1,13E-06	1,14E-06	1,05E-06	1,07E-06

S. esp. Uranofana (m^2/mg)	33,42
$[\text{Cs}]_0$	1,00E-04

Tabla 15.9. Resultados del sensor de cesio D en medio NaClO_4 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M

Al analizar los resultados detenidamente, se aprecia que las concentraciones de cesio adsorbido por la uranofana no coinciden con la concentración inicial de cesio ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$). Este hecho se analizará en los gráficos.

Por otra parte, al realizar las lecturas de las diferentes muestras se pudo ver como el potencial leído se estabiliza rápidamente, en todos los casos en menos de 60 minutos llegamos a un estado estacionario como se ve en la *Figura 15.9*.

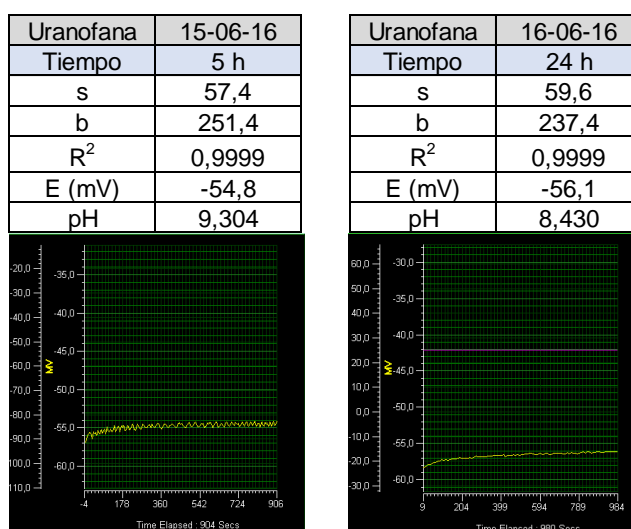


Figura 15.9. Lecturas de la concentración de cesio adsorbida con el sensor D en batch

En el siguiente gráfico de la *Figura 15.10* se puede observar la concentración de cesio adsorbido por la uranofana en función del tiempo. Todo y que, uno de los iones que interfiere con la lectura del sensor convencional es el Na^+ como se puede leer en la teoría (apartado 11.1.1), en este caso parece ser que no ha afectado a las lecturas realizadas.

Al estar representados los resultados en el gráfico (*Figura 15.10*) se puede ver claramente que el problema de las lecturas obtenidas es que están fuera del rango de lectura lineal de lectura del sensor. Tal y como, se ha comentado anteriormente el sensor utilizado es sensible en concentraciones de $4,17 \cdot 10^{-3} \text{M}$ hasta $8,67 \cdot 10^{-6} \text{M}$ y como se aprecia en los resultados de cesio adsorbido todas las concentraciones son inferiores. Por lo tanto, no se puede medir ya que las lecturas no son fiables.

En otros trabajos se ha estudiado el proceso de sorción del cesio en la uranofana [49] en el cual se usa como fuerza iónica NaClO_4 con concentraciones 0,01M y 0,1M, es este caso los resultados se mueven en un rango de $1,4 \cdot 10^{-8}$ a $1 \cdot 10^{-8} \text{M}$.

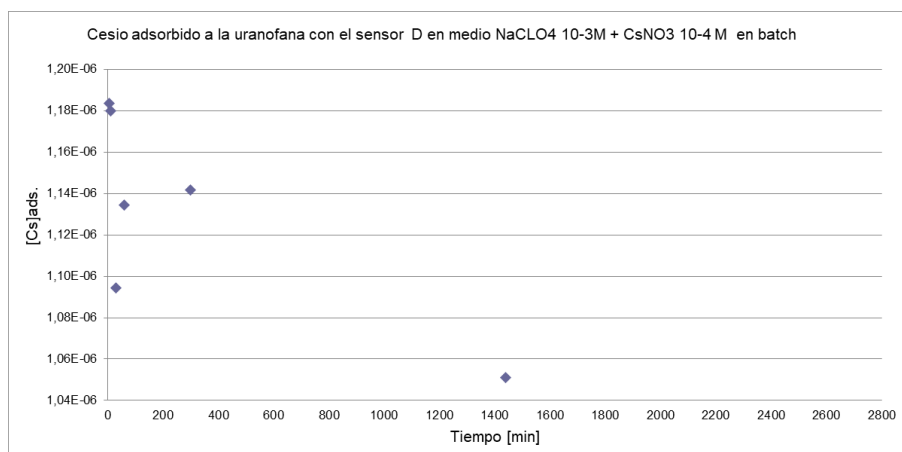


Figura 15.10. Resultados del sensor de cesio D en medio NaClO_4 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M durante 48 horas

Una vez determinada la concentración de cesio adsorbido en medio NaClO_4 . Se repite el procedimiento anterior con TRIS.

En la Tabla 15.10 se puede ver el resumen de los resultados obtenidos durante los experimentos.

Cesio adsorbido a la uranofana con el sensor E en medio TRIS 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M							
Uranofana	17-06-16	17-06-16	17-06-16	17-06-16	17-06-16	21-06-16	17-06-16
Tiempo	5 min	10 min	30 min	1 h	5 h	24 h	48 h
s	56,1	56,1	56,1	56,1	56,1	58,1	56,1
b	219,7	219,7	219,7	219,7	219,7	218,7	219,7
R^2	0,9993	0,9993	0,9993	0,9993	0,9993	0,9999	0,9993
Peso (mg)	50,00	50,00	50,00	50,00	49,5	50,00	49,92
Volumen (ml)	20	20	20	20	20	20	20
E (mV)	-107,8	-108,7	-113,5	-105,5	-97,4	-62,6	-51,6
pH	8,450	8,530	8,490	8,550	8,950	8,780	8,780

Tiempo (horas)	5	10	30	60	300	1440	2880
$[\text{Cs}]_s$	1,47E-06	1,42E-06	1,16E-06	1,62E-06	2,25E-06	1,45E-05	1,47E-05
$[\text{Cs}]_{\text{ads.}}$	1,18E-06	1,18E-06	1,18E-06	1,18E-06	1,18E-06	1,02E-06	1,02E-06

S. esp. Uranofana (m^2/mg)	33,42
$[\text{Cs}]_0$	1,00E-04

Tabla 15.10. Resultados del sensor de cesio E en medio TRIS 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M

Al igual que en la Figura 15.9 este sensor ha tenido un comportamiento similar, ya que al realizar las lecturas de las diferentes muestras se pudo ver como el potencial leído se

estabiliza rápidamente, en todos los casos en menos de 60 minutos llegamos a un estado estacionario como se ve en la *Figura 15.11*.

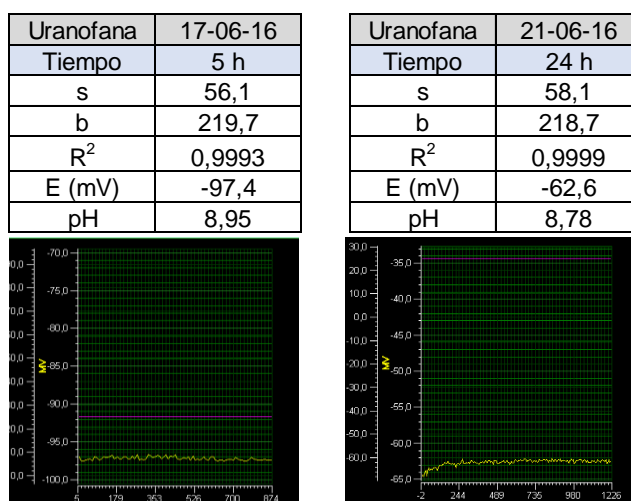


Figura 15.11. Lecturas de la concentración de cesio adsorbida con el sensor E en batch

En las gráficas de la *Figura 15.10* y *Figura 15.12* se observa que las concentraciones de cesio adsorbido tienen un comportamiento parecido.

Todo y que, es importante tener en cuenta las diferencia que existe entre los dos medios utilizados, en el caso anterior la disolución NaClO_4 contiene ión sodio que compite con el cesio y, especialmente, a concentraciones bajas donde la membrana detecta las interferencias producidas por los iones sodio. En cambio, con el tampón TRIS-CsNO_3 al ser un compuesto orgánico de fórmula $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$, formado por iones que no compiten con el cesio.

En los experimentos en batch, se ha comprobado que el límite de detección de los sensores utilizados para leer la concentración de cesio adsorbido por la uranofana no es el más adecuado, debido a que las lecturas tomadas durante los experimentos están fuera del rango de lectura lineal del sensor, dando lecturas erróneas. Sin embargo, se ha continuado con el experimento para ver cómo evolucionan los sensores.

Al ver representados los resultados en el gráfico (*Figura 15.12*) se puede apreciar que el problema de las lecturas obtenidas es, que están fuera del rango de lectura del sensor. Dicho esto, lo que se tendría que hacer en futuros experimentos es, repetir las lecturas con un sensor que tenga un mayor límite de detección.

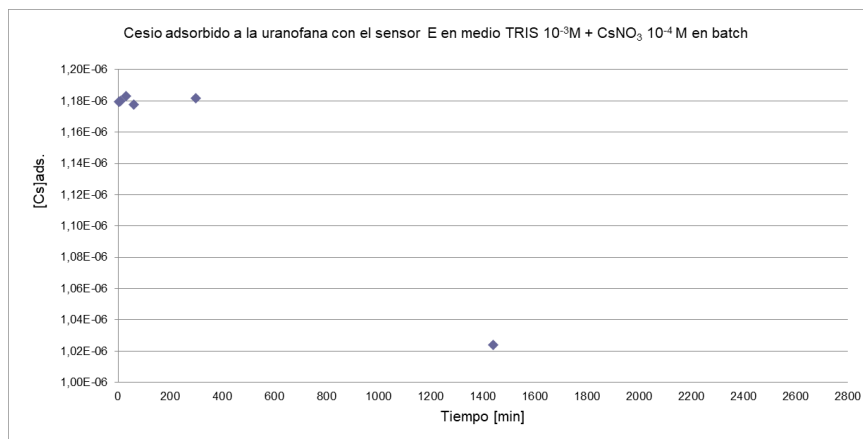


Figura 15.12. Resultados del sensor de cesio E en medio TRIS $10^{-3}M$ + $CsNO_3$ $10^{-4}M$ durante 48 horas

15.2.2. Adsorción in-situ

En esta parte se repetirá el experimento anterior de adsorción de concentración de cesio a la uranofana in-situ, es decir se pesará una sola alícuota y se añadirá a los 15ml de $NaClO_4$ $10^{-3}M$ + $CsNO_3$ $10^{-4}M$ que estará en agitación con el sensor sumergido en la disolución. El sensor de cesio deberá estar previamente calibrado y tomando lecturas de la disolución sin uranofana. Los 5 ml restantes de $NaClO_4$ $10^{-3}M$ + $CsNO_3$ $10^{-4}M$ se usarán para limpiar el pesa sustancias y se añadirán también al vaso de precipitados, así no se perderá muestra.

En la siguiente *Tabla 15.11* se resumen los resultados obtenidos durante el experimento.

	Datos
S. esp. Uranofana (m^2/mg)	33,42
$[Cs]_{\text{inicial}}$	5,27E-05
s	56,9
b	187,8
R^2	0,9992
Peso (mg)	50,00
Volumen (ml)	20
pH	8,19

Tabla 15.11. Resultados del sensor de cesio D en medio $NaClO_4$ $10^{-3}M$ + $CsNO_3$ $10^{-4}M$

En la *Figura 15.13* están graficados los resultados obtenidos de la concentración de cesio adsorbido en función del tiempo, en este caso las lecturas se hicieron durante cuatro horas. A primera vista podemos decir que a los 20 minutos se produce un salto en la adsorción, pero dado que al igual en el caso anterior las lecturas obtenidas están fuera del límite de detección del sensor, se tendría que repetir el experimento en las condiciones adecuadas.

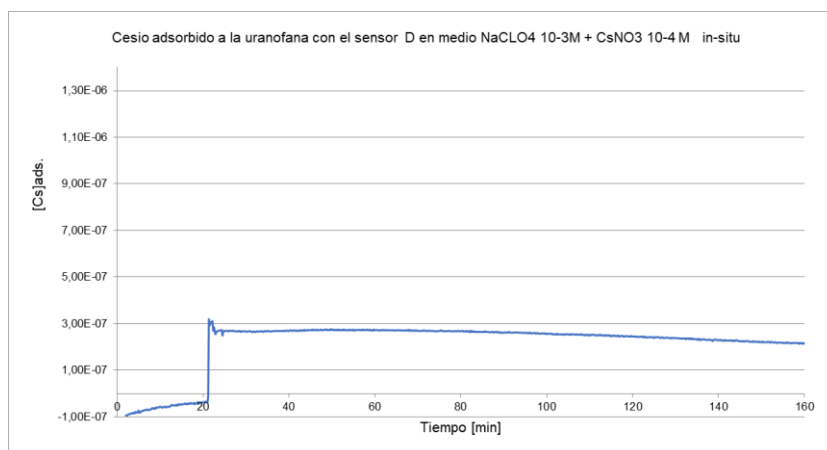


Figura 15.13. Resultados del sensor de cesio D en medio NaClO_4 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M

El proceso anterior se repetir usando como medio TRIS 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M . En la siguiente Tabla 15.12 se resumen los resultados obtenidos durante el experimento.

	Datos
S. esp. Uranofana (m^2/mg)	33,42
$[\text{Cs}]_0$	$1,17\text{E}-04$
s	56,3
b	161,5
R^2	0,9997
Peso (mg)	50,00
Volumen (ml)	20
pH	7,95

Tabla 15.12. Resultados del sensor de cesio E en medio TRIS 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M

En la Figura 15.14 podemos ver independientemente del medio el comportamiento es parecido al caso anterior.

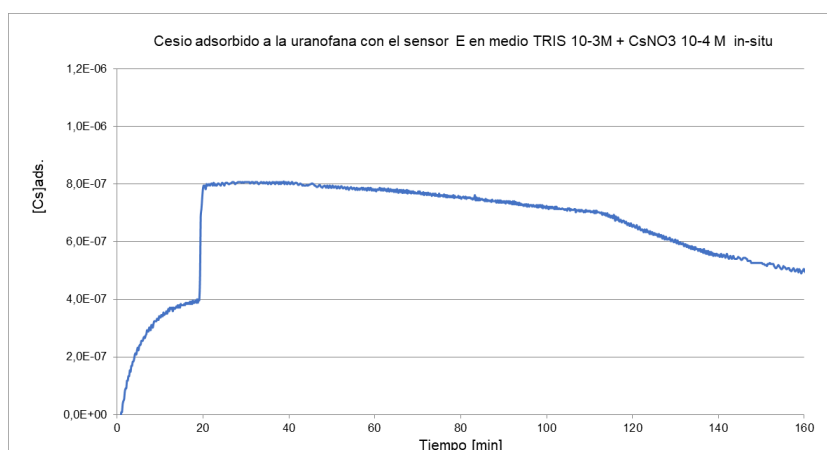


Figura 15.14. Resultados del sensor de cesio E en medio TRIS 10^{-3}M + CsNO_3 10^{-4}M

15.3. Resultados Raman

En el gráfico se observan diferentes bandas en zonas concretas. Después de analizar los diferentes los diferentes picos obtenidos por medio de la espectroscopía de Raman y compararlos con la *Tabla 13.1* de picos característicos de la uranofana, se observa que las bandas coinciden.

Al comparar los espectros obtenidos en otros trabajos [48], se comprueba que los resultados son similares, por tanto, los resultados se consideran correctos.

Después de comprobar que la muestra recuperada es uranofana buscamos el rendimiento del procedimiento.

$$\eta_{\text{reacción}} = \frac{\text{Masa obtenida}}{\text{masa teórica}} \cdot 100 = \frac{149,05\text{mg}}{172,00\text{mg}} \cdot 100 = 86,66\% \text{ de sólido recuperado}$$

Por lo tanto, podemos decir que mediante este método de recuperación de uranofana con CaCl_2 es satisfactorio.

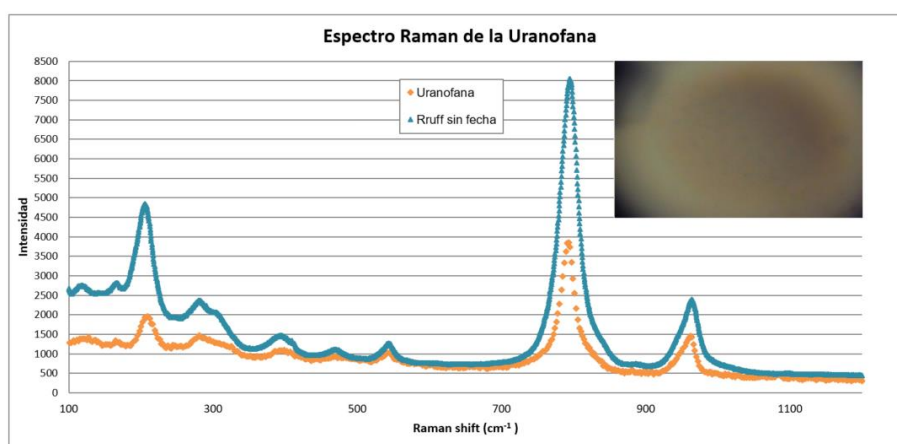


Figura 15.15. Espectro de Raman de la muestra recuperada de uranofana en un punto concreto de la muestra

16. Estudio económico

A continuación, se explica la inversión económica que ha supuesto el proyecto, detallando los costes de los reactivos, del material, equipo y materia informático y sus correspondientes amortizaciones, gestión de residuos, servicios y coste de personal.

16.1. Reactivos de laboratorio

Los costes de los reactivos se han calculado sumando el coste de cada producto por individual sin tener en cuenta el consumo y aplicando el IVA correspondiente al 21%.

Reactivo	Cantidad [Ud]	Precio [€/Ud]	I.V.A	Precio total [€]
Acetona	1	50,00	10,50	60,50
Ácido nítrico 65% "PANREAC "	1	35,13	7,38	42,51
Ácido oleico "FLUKA"	1	31,00	6,51	37,51
Cloruro de calcio dihidratado	1		0,00	0,00
Diocil sebacato (DOS) "FLUKA"	1	47,50	9,98	57,48
Ftalato de dibutilo "FLUKA"	1	54,80	11,51	66,31
Ionóforo de Cesio III "FLUKA"	1	98,30	20,64	118,94
Nitrato de cesio "PANREAC "	1	95,30	20,01	115,31
Nitrato de sodio "PANREAC "	1	42,83	8,99	51,82
Patrón pH 4	1	10,20	2,14	12,34
Patrón pH 7	1	10,20	2,14	12,34
Perclorato de cesio 99% "ACROS ORGANIC"	1	72,50	15,23	87,73
Perclorato de sodio Ultrapuro "MERCK"	1	46,92	9,85	56,77
Policloruro de vinilo "FLUKA"	1	33,90	7,12	41,02
Polvo de grafito "MERCK"	1	15,96	3,35	19,31
Araldit	1	51,30	10,77	62,07
Ren HY 5161 RENSHAPE	1	22,55	4,74	27,29
Tetrahidrofurano "MERCK"	1	146,20	30,70	176,90
Tetrakis(4-clorofenil) borato de potasio "FLUKA"	1	19,50	4,10	23,60
Tris-(hidroximetil)-aminometano "FLUKA"	1	25,50	5,36	30,86
TOTAL				1.100,60 €

Tabla 16.1. Coste de los reactivos de laboratorio

16.2. Material de laboratorio

Para el cálculo del gasto en material de laboratorio, se ha tenido en cuenta lo más indispensable para realizar los diferentes análisis. El resto de material (en su mayoría fungible) tiene un coste muy inferior y, por lo tanto, despreciable.

Material	Cantidad [Ud]	Precio [€/Ud]	Total [€]	I.V.A.	Precio total [€]
Bidones plásticos 100ml	10	3,67	36,70	7,71	44,41
Bidones plásticos 1L	5	2,00	10,00	2,10	12,10
Bidones plásticos 250 ml	10	0,90	9,00	1,89	10,89
Bidones plásticos 25L	5	7,08	35,40	7,43	42,83
Conector	4	30,00	120,00	25,20	145,20
Caja de guantes de látex de un solo uso	1	9,50	9,50	2,00	11,50
Electrodo configuración convencional	2	60,00	120,00	25,20	145,20
Electrodo de pH Crison	1	131,00	131,00	27,51	158,51
Electrodo de referencia Thermo Scientific Orion	1	250,00	250,00	52,50	302,50
Embudo Büchner	1	25,17	25,17	5,29	30,46
Espátula	2	1,20	2,40	0,50	2,90
Filtros Micropore de 45µm [Caja]	1	24,56	24,56	5,16	29,72
Gradilla 10 puestos	1	7,99	7,99	1,68	9,67
Grasa de silicona para vacío	1	12,40	12,40	2,60	15,00
Imán para agitador magnético	4	2,40	9,60	2,02	11,62
Jeringas 20 ml	20	0,43	8,60	1,81	10,41
Matraz aforado de 1 L	2	7,97	15,94	3,35	19,29
Matraz aforado de 100 ml	6	3,67	22,02	4,62	26,64
Matraz Kitasato esmerilado con oliva lateral de 500ml	1	13,24	13,24	2,78	16,02
Micropipeta 10 mL Vitlab y puntas	1	180,00	180,00	37,80	217,80
Micropipeta 100-1000µL Transferpette y puntas	1	120,00	120,00	25,20	145,20
Micropipeta 20-200µL Thermo Scientific y puntas	1	150,00	150,00	31,50	181,50
Micropipeta 5 mL Vitlab y puntas	1	150,00	150,00	31,50	181,50
Papel abrasivo Orion	1	12,00	12,00	2,52	14,52
Papel de lija de diferentes gramajes	5	0,35	1,75	0,37	2,12
Parafilm	1	10,00	10,00	2,10	12,10
Pinzas	6	3,56	21,36	4,49	25,85
Pipetas Pasteur	20	0,04	0,80	0,17	0,97
Rollo de papel	1	10,00	10,00	2,10	12,10
Soportes metacrilato para electrodo de referencia	3	50,00	150,00	31,50	181,50
Soportes metacrilato para electrodo de tubular	3	50,00	150,00	31,50	181,50
Tamiz	1	97,41	97,41	20,46	117,87
Tetinas para pipeta Pasteur	2	0,13	0,26	0,05	0,31
Tripode s	6	12,04	72,24	15,17	87,41
Tubos de poliestireno con tapón de rosca	4	0,34	1,36	0,29	1,65
Vaso de precipitados de 100 mL	2	0,63	1,26	0,26	1,52
Vaso de precipitados de 50 mL	5	0,60	3,00	0,63	3,63
Vaso de precipitados de 500 mL	1	1,30	1,30	0,27	1,57
TOTAL					2.415,47 €

Tabla 16.2. Coste del material de laboratorio

16.3. Equipos y material informático

Para calcular el coste de los equipos y material informático, se tiene en cuenta el desgaste que sufren durante el periodo que dura el proyecto. Se entiende que los equipos utilizados son activos inmovilizados, ya que permanecen fijos en el laboratorio para ser usados durante varios años hasta que termine su vida útil.

Las amortizaciones se calculan siguiendo la siguiente ecuación:

$$\text{Amortización} = \frac{\text{Valor amortizable [€]}}{\text{Vida útil [años]}} \cdot \text{Tiempo utilizado [años]} \quad \text{Cuota Anual} = \frac{\text{Valor amortizable (€)}}{\text{Tiempo de vida útil (años)}} \quad (\text{Ec. 16.1})$$

Su valor amortizable se calcula como:

$$\text{Valor Amortizable} = \text{Valor adquisición} - \text{Valor residual} \quad (\text{Ec. 16.2})$$

El valor residual es el fin de la vida útil del activo inmovilizado. En el caso de los equipos de laboratorio éste es nulo (los equipos quedan obsoletos o inservibles), por lo tanto, el valor de la amortización queda:

$$\text{Valor Amortizable} = \text{Valor adquisición} \quad (\text{Ec. 16.3})$$

Material	Cantidad [Ud]	Precio [€/Ud]	Tiempo de amortización [años]	Tiempo utilizado [años]	Precio total [€]
Advantechcalb6 LabView 7.0 Development System	1	1.650,00	10,00	0,42	83,85
Agitador de tubos Top Mixer AT-1	1	180,00	10,00	0,42	9,15
Agitador para tubos intelli Mixer RM-2M	1	990,93	10,00	0,42	50,36
Agitador selecta P: Agimatic E	1	280,00	10,00	0,42	14,23
Balanza de precisión "Sartorius"	1	600,00	10,00	0,42	30,49
Desionizador MilliQ	1	263,10	10,00	0,42	13,37
Estufa JP Selecta de 52 L	1	1.200,00	10,00	0,42	60,98
Nevera	1	600,00	10,00	0,42	30,49
Ordenador y pantalla	1	450,00	10,00	0,42	22,87
pH-Metro "Crison GPL 22"	1	812,00	10,00	0,42	41,27
Thermo Scientific Orion 4-Star Plus y software Star Plus Navigator 21	1	1.622,08	10,00	0,42	82,43
TOTAL					439,50

Tabla 16.3. Coste de equipos y material informático

16.4. Residuos

Durante todo la parte experimental del proyecto se generan diferentes residuos, para su correcta gestión una empresa de gestión de residuos es la encargada de tratarlos. Los costes están dados en toneladas, pero se calcula el precio de solo los residuos de este proyecto.

Concepto	Cantidad	Total [€/Tn]	Precio gestión [€]	I.V.A	Precio total [€]
Ficha de aceptación	1	75,00	75,00	13,50	88,50
Hoja de seguimiento	1	4,05	4,05	0,85	4,90
Gestión de residuos de laboratorio	0,2	4.250,00	850,00	178,50	1.028,50
Transporte de material peligroso	1	385,00	385,00	80,85	465,85
				TOTAL	1.587,75 €

Tabla 16.4. Coste de gestión de residuos

16.5. Servicios

16.5.1. Agua

El consumo de agua es orientativo y se calcula bimestralmente y el detalle de los conceptos se calcula en base a la información proporcionada por Agües de Barcelona.

Consumo	Volumen [m³]	Precio unitario [€/m³]	Importe [€]	IVA
Cuota de servicio consumo			15,34	10%
Tramo hasta 12m³	12	0,6189	7,43	10%
Suministro de agua			22,77	
Tramo hasta 12m³	12	0,4936	5,92	
Canón de agua			5,92	10%
IVA del 10%			2,869	
TOTAL FACTURA			31,56	
Tasa Metropolitana Tratamiento Residuos Municipales (TMTRM)			4,79	
TOTAL IMPORTE FACTURA			36,35	

Tabla 16.5. Coste agua

16.5.2. Energía

Para el cálculo del consumo eléctrico se debe partir de la suma de la potencia consumida por los diferentes equipos del laboratorio, sin olvidar el consumo del aparato de aire acondicionado y de la iluminación.

Tipo de consumo	Potencia [kW]	Tiempo de uso [h]	Potencia [kW·h]
Potencia equipos de laboratorio	0,03	1.600,00	48,00
Potencia iluminación instalaciones	0,02	650,00	13,00
Potencia aire acondicionado [kW/h]	2,00	450,00	900,00
TOTAL [kW·h]			961,00

Tabla 16.6. Potencia consumida

Teniendo en cuenta los datos anteriores se desglosa la factura de la luz en bases a la información proporcionada por Endesa.

Facturación potencia contratada	Importe [€]
Peaje de acceso 6,9 kW x 38,043426 €/kW y año x (28/365) días	20,14
Margen de comercialización fijo 6,9 kW x 3,113 €/kW y años (28/365) días	1,65
Facturación energía consumida	
Peaje de acceso 240,25 kWh x 0,044027 €/kWh	10,58
Margen de comercialización fijo 240,25 kWh x 0,068646 €/kWh	16,49
Subtotal	48,85
Impuesto electricidad (48,85 x 5,11269632%)	2,50
Alquiler de equipos (28 días x 0,026785 €/día)	0,75
Subtotal otros conceptos	3,25
Importe total	52,10
IVA (21%)	10,94
TOTAL IMPORTE DE LA FACTURA	63,04

Tabla 16.7. Coste energía

16.6. Personal

Para calcular el coste del personal se han de tener en cuenta las retenciones de IRPF y las cuotas que se pagan a la Seguridad Social.

Los sueldos se calculan según la categoría, basado en el artículo 32: Tabla de salarios mínimos garantizados por grupos profesionales para el 2017, según el Boletín Oficial del

Estado (Resolución de 2 de febrero de 2017, de la Dirección General de Empleo, por la que se registra y publica la revisión salarial de los años 2015, 2016 y 2017 del Convenio colectivo de la industria química).

El sueldo bruto anual se calcula según el capítulo IV del convenio Colectivo de la Industria Química, donde se define en el artículo 22 los grupos profesionales. Dadas las tareas y funciones que realizan las personas implicadas en el proyecto. Al director de proyecto se le asigna el grupo 7 y al ingeniero el grupo 6.

Cargo	Director de proyecto	Ingeniero
Sueldo bruto anual	31.124,80	25.614,70
Retenciones por IRPF	4.541,10	3.706,50
Cuotas a la SS	1.976,40	1.626,50
Sueldo neto anual	24.607,30	20.281,70
Retención sobre la nómina [%]	0,15	0,14
Sueldo neto mensual (14 pagas)	1.734,10	1.429,30
Pagas extras (x2)	1.898,80	1.564,90

Horas trabajadas	80	600
Salario mensual	1.734,10 €	1.429,30 €
Coste personal/proyecto	867,05	5359,875
TOTAL [€]	6.226,93	

Tabla 16.8. Salarios mínimos garantizados para 2017 según el BOE

16.7. Resumen coste total

Una vez detallados los costes del proyecto el coste total es el siguiente:

Concepto	Precio total [€]
Reactivos de laboratorio	1.100,60
Material de laboratorio	2.415,47
Equipos y material informático	439,50
Gestión de residuos	1.587,75
Servicios	99,39
Coste personal	6.226,93
COSTE TOTAL	11.869,64 €

Tabla 16.9. Coste total del proyecto

17. Estudio de Impacto Ambiental

El impacto ambiental de este proyecto deriva de los residuos generados durante los diferentes experimentos que se realizaron. Durante este periodo se ha buscado hacer un uso responsable de los diferentes productos químicos y demás materiales utilizados para minimizar el impacto se pueda tener sobre el medio ambiente.

Inicialmente se debe hacer una caracterización de los residuos generados para su correcta eliminación i/o valorización según sea el caso, esto se hará con la ayuda de una empresa de gestión de residuos cuya función principal es garantizar que los residuos se gestionarán adecuadamente, garantizando así, su correcta eliminación. La empresa gestora deberá cumplir todos los requisitos del departamento de medioambiente de la Generalitat de Catalunya, este departamento le proporcionará un código de gestor autorizado para registrarse en el Sistema Documental de Residuos de Catalunya.

Todos los residuos que se generen en el laboratorio serán controlados por medio de las hojas de seguimiento y los albaranes para realizar la Declaración Anual de Residuos Industriales que se realiza en el primer trimestre del año.

A lo largo del proyecto se generan diferentes tipos de residuos: uranofana fase secundaria del uranio (VI), disoluciones de cesio y residuos contaminados de laboratorio.

El material que contiene restos de uranofana se lavará con una disolución de ácido nítrico (HNO_3) diluido al 1%. Con esto se eliminará el sólido que pueda quedar adherido a las paredes, así se podrá desechar como material contaminado. Aquí podemos encontrar tubos de ensayo, filtros, jeringas y guantes. Seguidamente se almacenará en los contenedores especiales para ello.

Las disoluciones de cesio que se almacenarán tendrán concentraciones máximas de 0,1M, este residuo es producto de las calibraciones de los sensores y de las disoluciones sobrantes. Como en el caso anterior estos residuos se almacenarán en bidones correctamente identificados para su posterior recogida.

Finalmente, a lo largo del experimento se generan residuos contaminados de material de vidrio roto, papel y plástico. Estos residuos se clasificarán como residuos banales y también serán gestionados al igual que los demás.

18. Propuesta de continuidad

Durante el tiempo en que se ha llevado a cabo este proyecto, se ha comprobado la necesidad de seguir estudiando diferentes alternativas y de realizar mejoras para el sistema empleado.

En la primera parte, los sensores selectivos de cesio dieron buenos resultados desde el principio. Sin embargo, se ha demostrado que factores como el grosor de la membrana o el acondicionamiento de los sensores influye en la capacidad de detección del ión a determinar, factores que se podrían estudiar más exhaustivamente.

A lo largo de los experimentos se detectó la falta de un soporte robusto para los sensores, cosa que acaba afectando a las lecturas durante los diferentes experimentos.

El objetivo final de este experimento era conseguir sensores capaces de trabajar con fases secundarias del uranio, realizando pruebas con dos medios iónicos diferentes a una misma concentración. Por tanto, sería interesante realizar más experimentos en diferentes condiciones tales como, el uso de medios iónicos con un mayor rango de concentraciones y a pH diferentes, para comprobar el comportamiento y la capacidad de sorción de los sensores. En cuanto a los sensores, se podrían utilizar unos que tengan un mayor límite de detección.

También sería interesante que al realizar los experimentos con uranofana, se controlara cómo evoluciona la superficie del sensor a lo largo de los experimentos dinámicos comprobando así el estado del sensor.

19. Conclusiones

En relación con los resultados obtenidos de este proyecto, las conclusiones son las siguientes:

- En la primera parte de este estudio, se buscaba construir sensores selectivos de cesio y estudiar por medio de las calibraciones su comportamiento, buscando obtener sensores capaces de trabajar a concentraciones muy pequeñas y con una sensibilidad óptima. Este objetivo se ha alcanzado con éxito, ya que los resultados potenciométricos obtenidos han sido alrededor del valor teórico buscado, además se demostró que los sensores pueden trabajar en rangos de concentración entre $8,67 \cdot 10^{-6}$ y $1,6 \cdot 10^{-2}$ M, lo cual permite determinar concentraciones muy bajas de cesio.

Por otra parte, se estimó que el tiempo de vida de los sensores es de 4 semanas todo y que, en el momento que acabo el experimento los sensores seguían funcionando correctamente.

En cuanto al tiempo de respuesta de los sensores se puede decir que al aumentar la concentración del ion a analizar disminuye su tiempo de respuesta, estando entre 3 y 11 segundos.

En la segunda parte, se realizó un estudio del fenómeno de adsorción de cesio en las fases secundarias del uranio (VI) utilizando uranofana en medios iónicos diferentes. En este caso de los resultados obtenidos de la adsorción de cesio no fueron satisfactorios, ya que daban concentraciones fuera del rango lineal de lectura de los sensores en los experimentos en batch como in-situ.

Es por esto, se proponen ciertas consideraciones que en futuros proyectos serían importantes, tal y como se describe en la propuesta de continuidad.

En lo referente a los medios utilizados, se ha comprobado que el sodio en este caso no ha interferido en las lecturas realizadas.

Por último, la recuperación de los residuos de uranofana se realizaron con éxito, dado su caracterización por medio de los espectros Raman.

20. Agradecimientos

Primero quería darle las gracias al profesor Antonio Florido por la oportunidad que me ha brindado y por el soporte que me ha dado a lo largo del proyecto.

También tengo que agradecerle a Sandra Espriu la paciencia, el apoyo, el tiempo que me ha dedicado y sobre todo por haberme guiado desde el primer momento que hablé con ella sobre mi proyecto.

A mi compañera Anabel, gracias por estar conmigo durante todos estos años soportándome y animándome cuando más lo necesite.

Por último, agradecerle a mi familia por la paciencia que ha tenido durante tantos años cuando yo estaba estudiando y no podía dedicarles tiempo.

21. Bibliografía

Referencias bibliográficas

- [1] ENRESA. *Sexto Plan General de Residuos Radiactivos*. Editorial RGB Comunicación. Madrid, 2006.
- [2] ENRESA. *7º Plan de I+D 2014-2018*. Diseña y Coordina Transedit. Madrid, 2014, p. 7-9.
- [3] DE PAHISSA, M.H. CNEA. *Gestión final del combustible gastado y residuos de alta actividad: situación y tendencias en el mundo*. Julio/diciembre 2007.
- [4] ASTUDILLO, J. *El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología*. Editorial Empresa Nacional de Residuos Radiactivos S.A. Grafistaff. Madrid, 2001, p. 12-22
- [5] FORO NUCLEAR. *La gestión del combustible gastado de las centrales nucleares*.
[www.foronuclear.org, 10 de junio de 2017]
- [6] CONSEJO DE SEGURIDAD NUCLEAR
[<https://www.csn.es/ca/monografias>, 15 de junio de 2017]
- [7] ENRESA. *Origen y gestión de residuos radiactivos. 3ª Edición*. Editorial Ilustre colegio oficial de físicos. Madrid, julio 2000, p. 143-160
- [8] ALCADA, D. *Tesis doctoral. Transporte por difusión de radionucleidos en suelos y arcillas*. Universidad de Barcelona. Departamento de Química Analítica, 2013, p.31-33
- [9] ELIAS, X. *Reciclaje y tratamiento de residuos diversos*. Reciclaje de residuos industriales. Editorial Díaz de Santos. Madrid, 2012, p. 1149-1151.
- [10] SUREDA, R. *Tesis doctoral. Disolución del combustible nuclear gastado en un almacenamiento geológico profundo. Efecto de los productos radiolíticos y de formación de fases secundarias*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (UPC). Departamento de ingeniería química, 2011, p. 38-40
- [11] CASAS, I., DE PABLO J., ROVIRA, M., *Disolución del $UO_2(s)$ en condiciones reductoras y Oxidantes*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona

- (UPC). Departamento de ingeniería química. Publicación Técnica número 11/981998, p. 71.
- [12] CISTERNAS, M., ARANEDA, A., *Variaciones isotópicas (^{210}Pb , ^{137}Cs) antropogénicas en el registro estratigráfico de un lago de la cordillera de Nahuelbuta*, Universidad de Concepción. Revista geológica de Chile v.28 n.1. Santiago, julio 2001.
- [13] MARTÍNEZ, A., GIMÉNEZ, J., DE PABLO, J., CASAS, I., *UO_2 as a New Filling Material for Cesium Retention in a High-Level Nuclear Waste*. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Artículo de investigación, 2015, p.2-3
- [14] SMITH, E. *The Mineralogy of Texas*. ISBN:978-1-329-80474-6, Houston Texas, 2016, p. 186
- [15] GIMÉNEZ, J., ROVIRA, M., DE PABLO, J., CASAS, I., MARTÍNEZ-ESPARZA A., MARTÍNEZ-LLADÓ, X., *Sorption of cesium on freshly precipitated studtite ($\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Kinetics of sorption and sorption isotherm*. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). Producción Científica de los Investigadores de la UPC, 2007
- [16] HOSKIN, P.W.O., BURNS, P.C. *Ion exchange between aqueous fluid and spent nuclear fuel alteration products: implications for the mobility of Cs in the probable repository at Yucca Mountain*. Mineralogical Magazine, 2003. doi:10.1180/0026461036740127.
- [17] MECA, A. Tesis doctoral. *Processos que afecten la mobilitat de l'urani en entorns hiperalcalins oxidants i sediments contaminats*. Universidad Politècnica de Cataluña. Programa de Doctorado de Ingeniería de Procesos Químicos, 2009, p.11-14
- [18] LENNTECH. *Uranio: Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente*. [<http://www.lennotech.es/periodica/elementos/u.htm>, 19 de abril de 2016]
- [19] VILLALBA, L., COLMENERO, L. *Actividades del uranio y radio en muestras de agua subterránea de las principales ciudades del estado chihuahua*. Centro de Investigaciones de Materiales Avanzado (CIMAV). México, 2003.
- [20] CSIC-DPTO. DE PUBLICACIONES, *Introducción a los sensores*. Editorial El Museo Universal, 1987, p. 91.
- [21] ALEGRET, S., DEL VALLE, M., MERKOÇI, A. *Sensores electroquímicos*. Universitat Autònoma de Barcelona, 2004, p. 14

- [22] PALLÁS, R. *Sensores y acondicionadores de señal*. Escola Superior d'Enginyeries Industrial, Aeroespacial i Audiovisual de Terrassa (UPC). 2016, p. 308-309
- [23] BOE. *Ministerio de empleo y seguridad social*
[www.boe.es/boe/dias/2017/02/15/pdfs/BOE-A-2017-1559.pdf, 10 de julio de 2017]
- [24] MEJÍA, G. *Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos*. Grupo de investigación INCA-CES. Universidad CES. 2006, p. 83-89
- [25] MARTÍN, L. *Tesis doctoral. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados*. Universidad de Granada. Departamento de Ingeniería Química, 2008, p. 46-47
- [26] AHALYA, N., RAMACHANDRA, T.V., KANAMADI, R.D. *Biosorption of Heavy Metals*. Research Journal Of Chemistry And Environment, 2003, p. 71
- [27] RINCON, J.M., HIDALGO, M. *Inmovilización de residuos radiactivos en matrices cerámicas*. Instituto de cerámica y vidrio. Madrid. 1987, p. 172-173
- [28] SIGMA-ALDRICH. *Ionóforo de Cesio III*.
[<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/01657?lang=es®ion=ES>, 09 de marzo de 2016]
- [29] FANDOS, D. PFC: *Elaboración de un sensor de cesio. Aplicación en biosorción con raspo de uva*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (UPC), 2015.
- [30] CHOI, Y., KIM, H., KWANG J., HO, S., BIN, H., SEUNG, J. *Cesium ion-selective electrodes based on 1,3-alternate thiocalix[4]biscrown-6,6*. Talanta 64, 2004, p.975-980.
- [31] ROJO, A. PFC: *Evaluación de sensores convencionales para la determinación de diferentes iones en la biosorción mediante un residuo vegetal*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (UPC), 2016.
- [32] GRAELL, X. PFC: *Adsorción de cesio en fases secundarias de uranio (VI) en condiciones relevantes al AGP*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (UPC), 2015.
- [33] CREMADES, J., RODRÍGUEZ, A. *Perspectivas del derecho de la energía en España y la Unión Europea*. ISBN 84-9725-601-8. España, 2006, p. 650

- [34] CLARENS, F. *Tesis doctoral. Influencia de los productos de radiólisis en la disolución de dióxido de uranio sin irradiar*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (UPC). Departamento de ingeniería ambiental, 2004, p. 30-31
- [35] GREENTHE, I., FUGER, J., KONINGS, R.J.M., LEMIRE, R.J., MULLER, A.B., NGUYEN-TRUNG, C., WANNER H. *Chemical Thermodynamics Vol.1. Chemical Thermodynamics of Uranium*. Eds. Wanner, H. and Forest, I. OECD-NEA. Elsevier Science Publishers B.V., Ámsterdam, 1992, p. 715.
- [36] PARKS., G.A., POHL, D.C. *Hydrothermal solubility of uraninite*. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*. Vol. 52, 1988, p. 863-87
- [37] LENNTECH. *Cesio: Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente*. [<http://www.lennotech.es/periodica/elementos/cs.htm>, 10 de mayo de 2016]
- [38] ATSDR. *Resúmenes de Salud Pública-Cesio (Cesium)*: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs157.html, 06 de mayo de 2016]
- [39] CRISON: *Electrodos ion selectivo*. [www.crison.it/pdfs/04/crison_4_1.pdf, 10 de mayo de 2016]
- [40] PEREZ, M., YAZDANI-PEDRAM, M., MARÍN, J., SPECK, A. *Estudio del reconocimiento molecular de un portador móvil neutro usado como electrodo all solid state a nitrato*. Universidad de Oriente. Departamento de química. Cuba, 2009, p.135
- [41] WILSON, D., VALLE, M., FLORIDO, A. *Tesis doctoral. Desarrollo de lenguas electrónicas potenciométricas para la determinación simultánea de metales pesados en muestras ambientales*. Universitat Autònoma de Barcelona. Departamento de Química, 2013, p. 10,55-59.
- [42] ESTEBAN, P., MILÁN, E. PFC: *Análisis de metales en procesos de biosorción mediante la aplicación de lenguas electrónicas*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (UPC), 2014, p. 19-22
- [43] PÉREZ, R. *Tesis doctoral. Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: Aplicación a la identificación de materiales pictóricos*. Universitat Politècnica de Catalunya(UPC). Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions (UPC). Barcelona, 2005, p. 10-15

- [44] HERNÁNDEZ, J.A. *PFC: Teoria i experimentació en espectroscòpia Raman modular amb fibra òptica aplicada a l'anàlisi de pigments*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Telecomunicació de Barcelona (UPC). Barcelona, 2011, p. 21-23
- [45] CHOI, Y., KIM, H., KWANG J., HO, S., BIN, H., SEUNG, J. *Cesium ion-selective electrodes based on 1,3-alternate thiocalix[4]biscrown-6,6*. *Talanta* 64, 2004, p.975-980.
- [46] GIMÉNEZ, J., MARTÍNEZ-LLADÓ, X., ROVIRA, M., de PABLO, J., CASAS, I., SUREDA, R., MARTÍNEZ-ESPARZA, A., *Cesium sorption on studtite (UO₂O₂·4H₂O)*. *Radiochim. Acta* 98, 2010, p. 479-48
- [47] FROST, R., CEJKA, J., WEIER, M., MARTENS, W. *Molecular structure of the uranyl silicates- A Raman spectroscopic study*. *Journal of Raman Spectroscopy*. doi:10.1002/jrs.1430, 2005.
- [48] SOLÉ, S. PFC: *Estudi de l'eliminació d'estranci en aigües subterrànies mitjançant experiments d'adsorció i co-precipitació*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (UPC), 2014, p. 37-39
- [49] SPRIU, A. Tesis doctoral. *Study of near field processes involved in the oxidative dissolution of the spent nuclear fuel and radionuclides release*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (UPC), 2017, p. 184-186

